

**Untersuchung
von alicyclischen und aliphatischen
Mono- und Dicarbonsäuren:
Synthesen, pKs-Messungen,
quantenchemische Rechnungen**

Inaugural-Dissertation

zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Hermann Krüger

aus Berlin

1964

1.	Einleitung	1
1.1.	Problemstellung	1
1.2.	Relevanz der Untersuchung	2
2.	Untersuchung	3
2.1.	von alicyclischen und aliphatischen	3
2.1.1.	Mono- und Dicarbonsäuren:	3
2.1.2.	Synthesen, pKs-Messungen,	3
2.1.3.	quantenchemische Rechnungen	3
2.2.	Einführung des Reaktionsmechanismus	4
2.2.1.	Reaktionsmechanismus des alicyclischen	4
2.2.2.	Reaktionsmechanismus des aliphatischen	4
2.2.3.	Reaktionsmechanismus des alicyclischen	4
2.2.4.	Reaktionsmechanismus des aliphatischen	4
2.2.5.	Reaktionsmechanismus des alicyclischen	4
2.2.6.	Reaktionsmechanismus des aliphatischen	4
2.2.7.	Reaktionsmechanismus des alicyclischen	4
2.2.8.	Reaktionsmechanismus des aliphatischen	4
2.2.9.	Reaktionsmechanismus des alicyclischen	4
2.2.10.	Reaktionsmechanismus des aliphatischen	4
2.2.11.	Reaktionsmechanismus des alicyclischen	4
2.2.12.	Reaktionsmechanismus des aliphatischen	4
2.2.13.	Reaktionsmechanismus des alicyclischen	4
2.2.14.	Reaktionsmechanismus des aliphatischen	4
2.2.15.	Reaktionsmechanismus des alicyclischen	4
2.2.16.	Reaktionsmechanismus des aliphatischen	4
2.2.17.	Reaktionsmechanismus des alicyclischen	4
2.2.18.	Reaktionsmechanismus des aliphatischen	4
2.2.19.	Reaktionsmechanismus des alicyclischen	4
2.2.20.	Reaktionsmechanismus des aliphatischen	4
2.2.21.	Reaktionsmechanismus des alicyclischen	4
2.2.22.	Reaktionsmechanismus des aliphatischen	4
2.2.23.	Reaktionsmechanismus des alicyclischen	4
2.2.24.	Reaktionsmechanismus des aliphatischen	4
2.2.25.	Reaktionsmechanismus des alicyclischen	4
2.2.26.	Reaktionsmechanismus des aliphatischen	4
2.2.27.	Reaktionsmechanismus des alicyclischen	4
2.2.28.	Reaktionsmechanismus des aliphatischen	4
2.2.29.	Reaktionsmechanismus des alicyclischen	4
2.2.30.	Reaktionsmechanismus des aliphatischen	4
2.2.31.	Reaktionsmechanismus des alicyclischen	4
2.2.32.	Reaktionsmechanismus des aliphatischen	4
2.2.33.	Reaktionsmechanismus des alicyclischen	4
2.2.34.	Reaktionsmechanismus des aliphatischen	4
2.2.35.	Reaktionsmechanismus des alicyclischen	4
2.2.36.	Reaktionsmechanismus des aliphatischen	4
2.2.37.	Reaktionsmechanismus des alicyclischen	4
2.2.38.	Reaktionsmechanismus des aliphatischen	4
2.2.39.	Reaktionsmechanismus des alicyclischen	4
2.2.40.	Reaktionsmechanismus des aliphatischen	4
2.2.41.	Reaktionsmechanismus des alicyclischen	4
2.2.42.	Reaktionsmechanismus des aliphatischen	4
2.2.43.	Reaktionsmechanismus des alicyclischen	4
2.2.44.	Reaktionsmechanismus des aliphatischen	4
2.2.45.	Reaktionsmechanismus des alicyclischen	4
2.2.46.	Reaktionsmechanismus des aliphatischen	4
2.2.47.	Reaktionsmechanismus des alicyclischen	4
2.2.48.	Reaktionsmechanismus des aliphatischen	4
2.2.49.	Reaktionsmechanismus des alicyclischen	4
2.2.50.	Reaktionsmechanismus des aliphatischen	4
2.2.51.	Reaktionsmechanismus des alicyclischen	4
2.2.52.	Reaktionsmechanismus des aliphatischen	4
2.2.53.	Reaktionsmechanismus des alicyclischen	4
2.2.54.	Reaktionsmechanismus des aliphatischen	4
2.2.55.	Reaktionsmechanismus des alicyclischen	4
2.2.56.	Reaktionsmechanismus des aliphatischen	4
2.2.57.	Reaktionsmechanismus des alicyclischen	4
2.2.58.	Reaktionsmechanismus des aliphatischen	4
2.2.59.	Reaktionsmechanismus des alicyclischen	4
2.2.60.	Reaktionsmechanismus des aliphatischen	4
2.2.61.	Reaktionsmechanismus des alicyclischen	4
2.2.62.	Reaktionsmechanismus des aliphatischen	4
2.2.63.	Reaktionsmechanismus des alicyclischen	4
2.2.64.	Reaktionsmechanismus des aliphatischen	4
2.2.65.	Reaktionsmechanismus des alicyclischen	4
2.2.66.	Reaktionsmechanismus des aliphatischen	4
2.2.67.	Reaktionsmechanismus des alicyclischen	4
2.2.68.	Reaktionsmechanismus des aliphatischen	4
2.2.69.	Reaktionsmechanismus des alicyclischen	4
2.2.70.	Reaktionsmechanismus des aliphatischen	4
2.2.71.	Reaktionsmechanismus des alicyclischen	4
2.2.72.	Reaktionsmechanismus des aliphatischen	4
2.2.73.	Reaktionsmechanismus des alicyclischen	4
2.2.74.	Reaktionsmechanismus des aliphatischen	4
2.2.75.	Reaktionsmechanismus des alicyclischen	4
2.2.76.	Reaktionsmechanismus des aliphatischen	4
2.2.77.	Reaktionsmechanismus des alicyclischen	4
2.2.78.	Reaktionsmechanismus des aliphatischen	4
2.2.79.	Reaktionsmechanismus des alicyclischen	4
2.2.80.	Reaktionsmechanismus des aliphatischen	4
2.2.81.	Reaktionsmechanismus des alicyclischen	4
2.2.82.	Reaktionsmechanismus des aliphatischen	4
2.2.83.	Reaktionsmechanismus des alicyclischen	4
2.2.84.	Reaktionsmechanismus des aliphatischen	4
2.2.85.	Reaktionsmechanismus des alicyclischen	4
2.2.86.	Reaktionsmechanismus des aliphatischen	4
2.2.87.	Reaktionsmechanismus des alicyclischen	4
2.2.88.	Reaktionsmechanismus des aliphatischen	4
2.2.89.	Reaktionsmechanismus des alicyclischen	4
2.2.90.	Reaktionsmechanismus des aliphatischen	4
2.2.91.	Reaktionsmechanismus des alicyclischen	4
2.2.92.	Reaktionsmechanismus des aliphatischen	4
2.2.93.	Reaktionsmechanismus des alicyclischen	4
2.2.94.	Reaktionsmechanismus des aliphatischen	4
2.2.95.	Reaktionsmechanismus des alicyclischen	4
2.2.96.	Reaktionsmechanismus des aliphatischen	4
2.2.97.	Reaktionsmechanismus des alicyclischen	4
2.2.98.	Reaktionsmechanismus des aliphatischen	4
2.2.99.	Reaktionsmechanismus des alicyclischen	4
2.2.100.	Reaktionsmechanismus des aliphatischen	4

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Hermann Krüger

aus Berlin

Gutachter: Prof. Dr. W. Broser
Prof. Dr. H. Kurreck

Tag der mündlichen Prüfung: 20.12.1984

Inhaltsverzeichnis

Seite

1.	Einleitung	6
1.1.	Problemstellung	8
2.	Theoretischer Teil	9
2.1.	Theoretische Grundlagen der Rechenverfahren	9
2.1.1.	Erläuterung der Rechenmethoden	9
2.1.2.	Verwendete Rechenprogramme	10
2.2.	Theoretische Grundlagen der Bestimmung von Säuredissoziationskonstanten	10
2.2.1.	Thermodynamische Grundlagen	10
2.2.2.	Einführung des Aktivitätskoeffizienten	12
2.2.3.	Bestimmungsmethoden von Dissoziationskonstanten	13
2.2.3.1.	Bestimmung durch Leitfähigkeitsmessungen	14
2.2.3.2.	Bestimmung durch photometrische Messungen	15
2.2.3.3.	Bestimmung durch polarographische Messungen	15
2.2.3.4.	Bestimmung durch potentiometrische Messungen	15
2.2.4.	Bestimmung von Dissoziationskonstanten aus Titrationskurven	16
2.2.5.	Auswertung der Titrationskurven in dieser Arbeit	22
2.3.	Theoretische Grundlagen der Korrelation von Meßgrößen und Rechnungen	24
2.3.1.	Zusammenhänge von Gleichgewichtskonstanten und Energien	24
3.	Experimenteller Teil	27
3.1.	Überblick über mögliche Synthesewege	27
3.1.1.	Synthese durch Enthalogenierungsreaktionen	27
3.1.2.	Synthese durch Enthalogenierung und Kondensation mit Olefinen	29
3.1.3.	Synthese über Pyrazoline	31
3.1.4.	Synthese über Carbenaddition an Olefine	32
3.1.5.	Synthese nach der Simmons-Smith-Reaktion	33
3.2.	Synthese der Cyclopropan-carbonsäuren	33
3.2.1.	Cyclopropan-1,1-dicarbonsäure (<u>5</u>)	34
3.2.2.	Cyclopropan-1,2-dicarbonsäuren (<u>6</u>), (<u>7</u>)	35
3.2.2.1.	trans-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure (<u>7</u>)	35
3.2.2.2.	cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure (<u>6</u>)	36

	<u>Seite</u>
3.2.3. Cyclopropan-1,1,2-tricarbonsäure (<u>25</u>)	37
3.2.4. Cyclopropan-1,2,3-tricarbonsäuren (<u>26</u>), (<u>27</u>)	39
3.2.4.1. trans-Cyclopropan-1,2,3-tricarbonsäure (<u>27</u>)	39
3.2.4.2. cis-Cyclopropan-1,2,3-tricarbonsäure (<u>26</u>)	40
3.2.5. trans-Cyclopropan-1,1,2,3-tetracarbonsäure (<u>52</u>)	43
3.3. Bestimmung der Dissoziationskonstanten	47
3.3.1. Aufbau der Meßapparatur	47
3.3.2. Durchführung der Messungen	48
3.3.3. Ergebnisse der potentiometrischen Messungen	50
3.3.4. Diskussion der pKs-Werte	54
4. Berechnung der Energien (Bildungsenthalpie, Gesamtenergie)	55
4.1. Aufstellung der berechneten Moleküle	55
4.2. Durchführung der Rechnungen	56
4.3. Ergebnisse der Rechnungen	62
4.4. Diskussion der Rechenergebnisse	64
4.5. Strukturanalyse: Energieverlauf bei Strukturisomeren	65
5. Korrelation der pKs-Werte mit den Rechen- ergebnissen	69
5.1. Vergleich von Struktur und pKs-Werten	69
5.2. Vergleich von Struktur und Gesamtenergiewerten TE	74
5.3. Korrelation der berechneten Energiewerte mit den experimentellen pKs-Werten	82
5.3.1. Korrelation von berechneten Bildungsenthalpien und pKs-Werten	83
5.3.2. Korrelation von berechneten Gesamtenergien (TE) und pKs-Werten	85
5.4. Vergleich der Ergebnisse der vier Rechenverfahren	91
6. Tabellen	95
6.1. Substanzenschlüssel und Namen der Verbindungen	95
6.1.1. Startgeometrien der berechneten Moleküle	104
6.2. Literatur-pKs-Werte der berechneten Aliphaten und Alicyclen	117
6.3. Berechnete Bildungsenthalpie-Werte ΔH_f	121
6.4. Berechnete Totalenergie-Werte TE	138
6.5. Konformationsanalyse	153

6.6.	Differenz der berechneten Totalenergien von Säuren und korrespondierenden Anionen	157
7.	Zusammenfassung	168
8.	Anhang	174
8.1.	Theoretische Grundlagen der MO-Rechnungen	174
8.2.	Das Hartree-Fock-Verfahren	174
8.3.	Das Roothaan-Hall-Verfahren	177
8.4.	Semiempirische Rechenverfahren	180
8.4.1.	Approximationen zu den Roothaan-Hall-Gleichungen	181
8.4.1.1.	Der <u>C</u> omplete- <u>N</u> eglect-of- <u>D</u> ifferential- <u>O</u> verlap-Formalismus (CNDO)	183
8.4.1.2.	Parametrisierung von CNDO/2	185
8.4.1.3.	Der <u>I</u> ntermediate- <u>N</u> eglect-of- <u>D</u> ifferential- <u>O</u> verlap-Formalismus (INDO)	187
8.4.1.4.	Der <u>N</u> eglect-of- <u>D</u> iatomic- <u>D</u> ifferential- <u>O</u> verlap-Formalismus (NDDO)	189
8.4.2.	Rein semiempirische Allvalenzelektronen-LCAO-MO-Verfahren	190
8.4.2.1.	Der <u>M</u> odified- <u>I</u> ntermediate- <u>N</u> eglect-of- <u>D</u> ifferential- <u>O</u> verlap-Formalismus (MINDO)	190
8.4.2.2.	Der <u>M</u> odified- <u>N</u> eglect-of- <u>D</u> iatomic- <u>O</u> verlap-Formalismus (MNDO)	192
8.5.	Beispiele für die potentiometrische Titration	196
8.5.1.	Dynamische Titration	196
8.5.2.	Monotone Titration	198
8.5.3.	Auswertung einer monotonen Titration mit dem Rechenprogramm TITR	201
9.	Literatur-, Tabellen- und Abbildungsverzeichnis	207
9.1.	Literaturverzeichnis	207
9.2.	Verzeichnis der Tabellen	214
9.3.	Verzeichnis der Abbildungen	216
9.4.	Verwendete Symbole	217

1. Einleitung

Eine große Anzahl organischer Verbindungen besitzt saure oder basische Eigenschaften. Eine wichtige Kenngröße dieser Säuren und Basen stellt die Protonendissoziationskonstante (K_s) dar. Mit sehr unterschiedlichen Methoden ist diese Stoffkonstante für viele Moleküle bestimmt worden.

Die Abgabe eines oder mehrerer Protonen wird von vielen Faktoren beeinflusst. Dies spiegelt sich in einer sehr unterschiedlichen Größe der K_s -Werte wieder. Der Haupteinfluß auf diese Gleichgewichtskonstante ergibt sich sicherlich aus der Struktur der einzelnen Moleküle. Durch die der aciden funktionellen Gruppe benachbarten Atomgruppen wird die Bereitschaft zur Protonenabgabe wesentlich beeinflusst. Aber auch die Acceptorbase - meist das Lösungsmittel selbst - wirkt auf die Dissoziation der Säure ein. Auch wird die Solvatation der entstehenden Anionen einen bestimmten Einfluß auf das Gleichgewicht der Protonenabgabe haben.

Nun ist es heutzutage kein Problem mehr, den Energiegehalt auch von größeren organischen Molekülen zu bestimmen. Dazu stehen eine Reihe von semiempirischen Näherungsverfahren zur Verfügung. Sie liefern problemorientierte Ergebnisse, die mit experimentellen Daten mehr oder weniger gut übereinstimmen. Es ist daher interessant, den strukturellen Einfluß organischer Verbindungen auf die Protonenabgabe mittels semiempirischer Näherungsverfahren zu untersuchen. Hierbei sollte der Energiegehalt der einzelnen Moleküle, und damit natürlich auch der von Carbonsäuren, eine Funktion aller vorhandenen Atome sein. Die Abgabe von Protonen sollte sich im zu berechnenden Anion entweder als Energiezunahme oder als Energieabgabe bemerkbar machen. Die Energiedifferenz wäre dann ein Maß für die Bereitschaft einer Verbindung ein Proton abzugeben und damit eine vergleichbare Größe zur experimentellen Dissoziationskonstante.

Dies stellt natürlich eine grobe Näherung dar, da das verwendete Modell der Energieberechnung ein Einzelmolekül im gasförmigen Zustand verwendet. Sämtliche Einflüsse, die die Dissoziation von Protonen in einer Lösung endlicher Konzentration bestimmen, können bei der Berechnung nicht berücksichtigt werden.

1.1. Problemstellung

In meiner Diplomarbeit hatte ich mich mit den sogenannten "Oxocarbonsäuren" beschäftigt. Hier ergaben sowohl die Messungen der Dissoziationskonstanten als auch die Rechnungen nach semiempirischen Methoden eine erhöhte Stabilität der Dianionen, die auf die Bildung eines aromatischen Systems zurückzuführen ist.

Es stellt sich nun die Frage, ob auch bei anderen cyclischen Verbindungen ein Zusammenhang zwischen gemessenen Dissoziationskonstanten und berechneten Energien (zum Beispiel Bildungsenthalpien, Totalenergien) der einzelnen Spezies besteht. In der vorliegenden Arbeit werden Cyclen mit Ringgliedern $n = 3-6$ untersucht. Dazu sollen Cyclopropan-carbonsäuren synthetisiert werden. Es handelt sich bei allen Säuren um bekannte Verbindungen, mit deren Hilfe eine Methode zur Bestimmung von Dissoziationskonstanten standardisiert werden soll. Die so erhaltenen pK_s -Werte sollen mit Literaturwerten verglichen werden. Anschließend soll eine Korrelation mit berechneten Energiewerten durchgeführt werden.

Um einen Vergleich mit den entsprechenden cyclischen Verbindungen zu erhalten, sollen die Rechnungen auch auf aliphatische Verbindungen mit Kettengliedern $n = 1-4$ und die entsprechenden Strukturisomeren ausgedehnt werden.

Zur Berechnung der Energien werden vergleichende Rechnungen mit den semiempirischen Verfahren CNDO/2 und INDO sowie MINDO/3 und MNDO durchgeführt.

2. Theoretischer Teil

2.1. Theoretische Grundlagen der Rechenverfahren

Eine ausführliche Einführung in die Grundlagen der Quantenchemie erscheint im Rahmen dieser Arbeit nicht sinnvoll, da hier lediglich die fertigen Rechenprogramme verwendet werden. An deren theoretischen Ansätzen wurde weder etwas verändert, noch wurden neuere Ansätze in dieser Problematik gemacht. Die im Kapitel 8. (Anhang) gegebene kurze Einführung in die Grundlagen der Quantenchemie dient lediglich dazu, die Parametrisierung der einzelnen Rechenverfahren zu erklären. Eine ausführliche Darstellung ist der einschlägigen Literatur zu entnehmen.

2.1.1. Erläuterung der Rechenmethoden

Zu Beginn dieser Arbeit gab es viele Rechenverfahren, mit denen quantenchemische Rechnungen durchgeführt werden konnten. Es galt nun, Rechenverfahren und Rechenprogramme zu finden, die für die gestellten Aufgaben geeignet waren. Die Größe der zu bearbeitenden Moleküle schränkte die Auswahl von vornherein ein. So kamen die exakte Ergebnisse liefernden ab-initio-Verfahren nicht in Frage.

Bei den sogenannten semiempirischen Verfahren gibt es zwei Gruppen: die approximativen MO-Verfahren und die "rein" semiempirischen MO-Verfahren (siehe Kapitel 8.4.). Es erscheint nun sinnvoll, beide Möglichkeiten auf die gestellte Problematik anzuwenden. Dem in der Literatur am meisten verwendeten Programm für das approximative MO-Verfahren liegt der von Pople et al. entwickelte CNDO (closed shell)- und INDO (open and closed shell)-Formalismus zugrunde (siehe Kapitel 8.4.1.1. bis 8.4.1.3.). Für die andere Möglichkeit war zu Beginn der Arbeit der von Dewar et al. entwickelte MINDO -Formalismus das am meisten benutzte Programm. Hier kam kurze Zeit später ein Rechenprogramm mit dem ebenfalls von Dewar entwickelten MNDO-Forma-

lismus hinzu (siehe Kapitel 8.4.2.1. bis 8.4.2.2.). Mit allen vier Rechenverfahren wurden alle Moleküle gerechnet. Damit sollte es möglich sein, im Vergleich eine Aussage über die Qualität der Parametrisierung zu machen.

2.1.2. Verwendete Rechenprogramme

Die verwendeten Rechenprogramme stammen größtenteils vom QCPE (Quantum Chemistry Program Exchange). Sie wurden in ihrer jeweiligen Original-Parametrisierung verwendet.

Für die CNDO/INDO-Rechnungen wurde das Programm QCPE Nr. 141 in der überarbeiteten Version von W. Broser ¹⁾ benutzt. Die MINDO/3-Rechnungen erfolgten mit dem QCPE-Programm Nr. 279. Der größte Teil der Berechnungen erfolgte mit dem MNDO-Programm von W. Thiel (QCPE-Programm Nr. 379, private Version), das alle vier Rechenprogramme CNDO/2, INDO, MINDO/3 und MNDO integriert enthält. Dieses Programm wurde für die eigene Problemstellung abgewandelt, ohne die Original-Parametrisierung zu verändern. Bei einzelnen Molekülen wurde von Default-Konvergenz und -Iterationsgrenzen abgewichen.

Die QCPE-Programme liefen auf der Cyber 172 und Cyber 175 der Firma CDC im Rechenzentrum der Freien Universität Berlin. Das MNDO-Programm zusätzlich auf einer Harris-Anlage Modell 500.

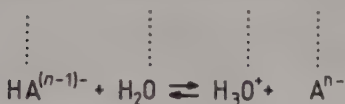
2.2. Theoretische Grundlagen der Bestimmung von Säure-dissoziationskonstanten

2.2.1. Thermodynamische Grundlagen

Auch in diesem Kapitel wird nur eine kurze Einführung gegeben. Ausführliche Beschreibungen liefert die einschlägige Literatur (2a-i).

Verbindungen, die in der Lage sind, Protonen abzuspalten, bezeichnet man als Säuren. Im Sinne der Brönstedt Säure-Basen-

Definition ³⁾ - in dieser Arbeit wird ausschließlich diese Definition verwendet - liegen aber immer gekoppelte Säure-Base-Reaktionen vor. Betrachtet man das in einer wäßrigen Lösung vorliegende Protolysegleichgewicht der Reaktion einer Säure mit dem Lösungsmittel, ergeben sich folgende Gleichungen für eine n-wertige Säure:



$$n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.2.1.)$$

Auf diese Gleichgewichtsreaktion wird nun das Massenwirkungsgesetz angewendet. Da die Konzentration der eingesetzten Reaktanten gegenüber dem Lösungsmittel Wasser sehr klein ist, wird die Wasserkonzentration während der Gleichgewichtseinstellung als konstant betrachtet und in die Gleichgewichtskonstante mit einbezogen:

$$K_s = K \cdot a_{H_2O} \quad (2.2.2.)$$

Man erhält dann folgende Gleichungen der Säurekonstanten einer n-wertigen Säure:

$$K_{S1} = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{H_{n-1}A^-}}{a_{H_nA}}$$

$$K_{S2} = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{H_{n-2}A^{2-}}}{a_{H_{n-1}A^-}} \quad (2.2.3.)$$

$$\vdots$$

$$K_{Sn} = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{A^{n-}}}{a_{HA^{(n-1)-}}}$$

Diese Gleichungen kann man nun nach der Wasserstoffionenkonzentration auflösen. Nach Anwendung der pH-Definition nach Sörensen ⁴⁾

$$pH = -\log a_{H_3O^+} \quad (2.2.4.)$$

und analog dazu

$$pK_S = -\log K_S \quad (2.2.5.)$$

ergibt sich für eine n-wertige Säure

$$pH = pK_{Si} + \log \frac{a_{H_{n-i}A^{i-}}}{a_{H_{(n-i+1)}A^{(i-1)-}}} \quad i = 1, 2, 3, \dots \quad (2.2.6.)$$

Wird nun die Konzentration von Säure und Base gleich groß, und damit das logarithmische Glied der Konzentrationen gleich Null, sollte es möglich sein, durch Messung des pH-Wertes bei diesem Halbneutralisationspunkt die Säurekonstanten zu bestimmen ⁵⁾.

2.2.2. Einführung des Aktivitätskoeffizienten

Die in einer Lösung wirksamen Teilchen werden durch ihre Aktivität angegeben. Arbeitet man in sehr stark verdünnten Lösungen, so entspricht die analytische Konzentration der Aktivität, da alle Teilchen wirksam sind. Wird jedoch bei höherer Konzentration gearbeitet, so behindern sich die Teilchen gegenseitig und die wirksame Aktivität ergibt sich aus

$$a = c \cdot f \quad (2.2.7.)$$

Da aber einzelne Aktivitätskoeffizienten wegen der Wechselwirkung der Teilchen untereinander nicht bestimmt werden können, wird ein mittlerer Aktivitätskoeffizient ermittelt. Für starke Elektrolyte ergibt sich aus der erweiterten Debye-Hückel-Gleichung für einen mittleren Ionenaktivitätskoeffizienten ^{6a-e)}

$$-\log \gamma_{\pm} = A \cdot z_+ \cdot z_- \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + B \cdot a_D \cdot \sqrt{I}} \quad (2.2.8.)$$

Hierbei ist

z_+ , z_- : die Ladung der einzelnen Ionen

I : die Ionenstärke mit

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (2.2.9.)$$

a_D : der Ionengrößenparameter

$$A = \frac{e_0^3}{\ln 10 \sqrt{(\epsilon k T)^3}} \cdot \sqrt{\frac{2 \pi N_L}{1000}} = 1,725 \cdot 10^6 (\epsilon T)^{-3/2} \quad (2.2.10.)$$

$$B = \frac{e_0}{\sqrt{\epsilon k T}} \cdot \sqrt{\frac{8 \pi N_L}{1000}} = 50,29 (\epsilon k T)^{-1/2} \quad (2.2.11.)$$

Diese Gleichung ist aber nur für Ionenstärken $I < 0.1$ Mol/l gültig. Auch ist eine vollständige Dissoziation (starke Elektrolyte) vorausgesetzt; die Aktivität der ungeladenen Teilchen wird nicht berücksichtigt. Von vielen Autoren wurden daher weitere Gleichungen für die Aktivitätskoeffizienten entwickelt, die nicht nur für starke Elektrolyte gelten^{7,8,9}). In dieser Arbeit wird eine modifizierte semiempirische Gleichung von C. Davis⁷⁾ verwendet.

$$-\log \gamma_{\pm} = D \left(\frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0,3 \cdot I \right) \quad (2.2.12.)$$

Der Parameter D ist der Debye-Hückel-Koeffizient, dessen temperaturabhängige Werte für A und B aus R. Robinson⁶⁾, Appendix 7.1, entnommen wurden.

2.2.3. Bestimmungsmethoden von Dissoziationskonstanten

Zur Bestimmung von Dissoziationskonstanten stehen eine Reihe von Meßmethoden zur Verfügung.

2.2.3.1. Bestimmung durch Leitfähigkeitsmessungen

Die klassische Methode der pKs-Wert-Bestimmung ist die Messung der Äquivalenzleitfähigkeit ^{2a,d,10,11}). Der Stromtransport in einer Elektrolytlösung hängt von der Zahl der freien Ionen und damit vom Dissoziationsgrad α ab. Die Äquivalenzleitfähigkeit für eine bestimmte Gesamtkonzentration c_0 ergibt sich aus

$$\Lambda_c = \Lambda_0 \cdot f_{\Lambda} \alpha \quad (2.2.13.)$$

Hierbei ist Λ_0 der sich durch Extrapolation bei $c_0 = 0$ ergebende Grenzwert; f_{Λ} ist der Leitfähigkeitskoeffizient und α der Dissoziationsgrad. Bei Kenntnis von f_{Λ} , zu dessen Bestimmung von einer Reihe von Autoren verschiedene Methoden entwickelt wurden, kann α aus Leitfähigkeitsmessungen ermittelt werden. Die klassische Dissoziationskonstante K_c ergibt sich dann aus

$$K_c = \frac{c_{A^-} \cdot c_{H_3O^+}}{c_{HA}} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot c_0 = \frac{\Lambda_c^2}{\Lambda_0(\Lambda_0 - \Lambda_c)} \cdot c_0 \quad (2.2.14.)$$

Die thermodynamische Konstante K_s erhält man durch Bestimmung von K_c bei verschiedenen Ionenstärken und Extrapolation auf

$$\sqrt{I} = 0 :$$

$$\log K_s = \log K_c + 2 \log f_{\pm} \quad (2.2.15.)$$

Die durch Leitfähigkeitsmessungen ermittelten pKs-Werte stellen sehr genaue und zuverlässige Ergebnisse dar. Der meßtechnische Aufwand ist jedoch beträchtlich. Die Temperatur muß möglichst genau eingestellt werden, da die Leitfähigkeit schon bei kleinen Temperaturabweichungen starke Schwankungen zeigt. Auch müssen die verwendeten Substanzen und Lösungsmittel sehr rein sein. Geringe Verunreinigungen mit fremden Ionen verfälschen die Ergebnisse. Schon kleine Mengen von gelöstem Kohlendioxid ergeben falsche Meßergebnisse.

2.2.3.2. Bestimmung durch photometrische Messungen

Unterscheiden sich die optischen Eigenschaften der undissoziierten Säure HA von denen ihres Anions A^- , so können photo-spektroskopische Methoden zur Bestimmung der Säuredissoziationskonstanten herangezogen werden ^{12,13,14}). Voraussetzung für die Anwendung dieser Methoden ist, daß die Absorptionswellenlängen beider Spezies weit genug auseinander liegen und daß der Extinktionskoeffizient der einen Form gegenüber dem der anderen Form vernachlässigt werden kann (z. B. $\epsilon_{HA} \ll \epsilon_{A^-}$). Durch Extinktionsmessung in schwach alkalischer Lösung, in der keine freie Säure mehr vorliegen kann, kann bei verschiedenen Konzentrationen ϵ_{A^-} bestimmt werden. Mit diesem Wert kann α in Lösungen der reinen Säuren bei verschiedenen Konzentrationen ermittelt werden. Die aus α berechneten Kc-Werte werden dann auf $\sqrt{I}=0$ extrapoliert und ergeben Ks.

2.2.3.3. Bestimmung durch polarographische Messungen

In der älteren Literatur sind einige Dissoziationskonstanten veröffentlicht, die mit polarographischen Verfahren bestimmt worden sind. Da aber in neuerer Zeit die Polarographie für exakte Messungen keine Verwendung mehr findet, wird hier auf eine Darstellung dieser Meßmethode verzichtet.

2.2.3.4. Bestimmung durch potentiometrische Messungen ^{2a,b,15)}

Bei der Dissoziation von Säuren tritt durch die Änderung der Protonenkonzentration ein Potentialsprung auf. Dieser Vorgang wird in galvanischen Zellen zur Messung der EMK verwendet. Für eine Zelle ohne Diffusionspotential vom Typ $Pt(H_2)/HA, NaCl/AgCl/Ag$ ergibt sich die EMK aus

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \cdot \ln(m_{H_3O^+} \cdot m_{Cl^-} \cdot f_{\pm}^2) \quad (2.2.16.)$$

wobei E_0 die Standard-EMK der Zelle $Pt(H_2)/HCl/AgCl/Ag$ ist.

Zusammen mit

$$\ln K = \ln \frac{m_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot m_{\text{A}^-}}{m_{\text{HA}}} \cdot \frac{f_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot f_{\text{A}^-}}{f_{\text{HA}}} \quad (2.2.17.)$$

ergibt sich (2.2.18.)

$$E - E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{m_{\text{HA}} \cdot m_{\text{Cl}^-}}{m_{\text{A}^-}} = - \frac{RT}{F} \left(\ln \frac{f_{\text{A}^-}^2 \cdot f_{\text{HA}}}{f_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot f_{\text{A}^-}} + \ln K \right) \equiv - \frac{RT}{F} \ln K'$$

Die nach dieser Methode durch Messung der EMK bestimmten Ks-Werte gelten als sehr zuverlässig. Aber auch hier ist der meßtechnische Aufwand sehr groß, da die Differenz $E - E_0$ sehr genau bestimmt werden muß. Es sind daher sehr viele Versuche unternommen worden, durch vereinfachte Meßanordnungen und Näherungsrechnungen ähnlich gute Ergebnisse zu erzielen.

2.2.4. Bestimmung von Dissoziationskonstanten aus Titrationskurven ^{17,2f,18,19)}

Aus Titrationskurven erfolgt die einfachste Bestimmung von pKs-Werten durch Ermittlung der Halbneutralisationspunkte. Hierzu wird meistens der Äquivalenzpunkt durch eine graphische Darstellung der pH-Wert-Änderungen in Abhängigkeit von der hinzugefügten Menge Titrierbase bestimmt. Anschließend wird der pH-Wert bei Halbneutralisation abgelesen. Die so bestimmten pKs-Werte sind jedoch mit einem Fehler behaftet, der aus der Vernachlässigung der Aktivitätskoeffizienten herrührt.

$$pK_s = \text{pH} - \log f_{\pm} \quad (2.2.19.)$$

Ein weiterer Fehler ergibt sich im Grenzbereich zwischen starken und schwachen Säuren. Die eigene Dissoziation ist relativ groß und die Titrationskurve zeigt nicht mehr den klassischen Verlauf mit Wendepunkten, den man bei schwachen Säuren findet.

Um genaue Ergebnisse erzielen zu können, muß der gesamte Ver-

lauf der Titrationskurve herangezogen werden. Aus der so bestimmten Funktion können durch Bildung der ersten und zweiten Ableitungen sowohl Äquivalenzpunkte (Maxima) als auch Halbneutralisationspunkte (Minima) ermittelt werden. In dieser Arbeit wurde dazu das von W. Broser entwickelte Programm GLPO verwendet¹⁶⁾.

Die heute gebräuchlichste Methode zur Bestimmung der pKs-Werte aus Titrationskurven ist die unter Verwendung einer kombinierten Glaselektroden-Einstab-Meßkette. Mit Hilfe der Glaselektrode kann problemlos die Potentialänderung (in mV) bestimmt werden; oder aber nach Eichung der Meßkette mit Standardpufferlösungen sofort der pH-Wert. Um numerisch den pKsc-Wert zu bestimmen, ist eine Bestimmungsgleichung der pH-Wert-Abhängigkeit vom pKsc-Wert erforderlich. Nach Gleichung (2.2.6.) müssen dazu die Konzentrationen von Säure und konjugierter Base berechnet werden. Dazu verwendet man einen Basisgleichungssatz von vier Bedingungen, die für alle Systeme gelten.

1) Die Protonen-Bedingung berücksichtigt, in wie weit die Protonen aus der Eigendissoziation des Lösungsmittels (bei Wasser durch das Ionenprodukt)

$$K_W = a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-} \quad (2.2.20.)$$

oder der Dissoziation der Säure stammen

$$c_{H_3O^+} = c_{OH^-} - c_{HB^+} + \sum_{i=1}^n i \cdot c_{H_{n-i}A^i-} \quad (2.2.21.)$$

2) Die Elektroneutralitäts-Bedingung fordert, daß die Anzahl der negativ geladenen Teilchen gleich der Zahl der positiv geladenen Teilchen ist. Es müssen auch die geladenen Teilchen berücksichtigt werden, die nicht direkt am Dissoziationsgleichgewicht teilnehmen. Für die Titration einer n-wertigen Säure mit Natronlauge lautet das Ladungsgleichgewicht:

$$c_{H_3O^+} + c_{Na^+} = c_{OH^-} + \sum_{i=1}^n i \cdot c_{H_{n-i}A^{i-}} \quad (2.2.22.)$$

3) Die Massen-Beziehung gibt an, daß während der Reaktion keine Masse verloren geht. Die eingesetzte Säurekonzentration ist immer gleich der Summe der einzelnen Dissoziationsstufen bei einer bestimmten Reaktionszeit.

$$c_a = \sum_{i=0}^n c_{H_{n-i}A^{i-}} \quad (2.2.23.)$$

4) Die für die einzelnen Dissoziationsgleichgewichte sich ergebenden Dissoziationskonstanten werden zur Berechnung ebenfalls benötigt.

$$K_{Si} = \frac{c_{H_3O^+} \cdot c_{H_{n-i}A^{i-}}}{c_{H_{(n-i+1)}A^{(i-1)-}}} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.2.24.)$$

Aus diesen vier Bedingungen lassen sich Gleichgewichte für die analytische Konzentration der einzelnen Teilchen entwickeln, in denen die Meßgröße $c_{(H_3O^+)}$ und Konstanten vorkommen.

Für eine n-wertige Säure mit n Gleichgewichten ergibt sich zur Ermittlung der Konzentration der einzelnen Teilchen folgende Gleichung:

$$c_{H_{n-i}A^{i-}} = \frac{c_{H_3O^+}^{n-i} \cdot c_a \cdot \prod_{j=1}^i K_{Sj}}{\sum_{r=0}^n c_{H_3O^+}^{n-r} \cdot \prod_{j=1}^r K_{Sj}} \quad i = 0, 1, \dots, n \quad (2.2.25.)$$

mit $\prod_{j=1}^0 K_{Sj} = 1$.

Für eine einwertige Säure erhält man die Gleichungen:

$$c_{\text{HA}} = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_a}{c_{\text{H}_3\text{O}^+} + K_S} = \frac{c_a}{1 + K_S / c_{\text{H}_3\text{O}^+}} \quad (2.2.26.)$$

$$c_{\text{A}^-} = \frac{c_a \cdot K_S}{c_{\text{H}_3\text{O}^+} + K_S} = \frac{c_a}{1 + c_{\text{H}_3\text{O}^+} / K_S} \quad (2.2.27.)$$

Für eine zweiwertige Säure gelten die Gleichungen:

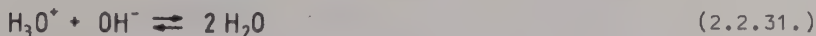
$$c_{\text{H}_2\text{A}} = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+}^2 \cdot c_a}{c_{\text{H}_3\text{O}^+}^2 + c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot K_{S1} + K_{S1} \cdot K_{S2}} \quad (2.2.28.)$$

$$c_{\text{HA}^-} = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_a \cdot K_{S1}}{c_{\text{H}_3\text{O}^+}^2 + c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot K_{S1} + K_{S1} \cdot K_{S2}} \quad (2.2.29.)$$

$$c_{\text{A}^{2-}} = \frac{c_a \cdot K_{S1} \cdot K_{S2}}{c_{\text{H}_3\text{O}^+}^2 + c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot K_{S1} + K_{S1} \cdot K_{S2}} \quad (2.2.30.)$$

Analoge Ausdrücke beschreiben mehrwertige Säuren. Jeder Punkt einer potentiometrischen Titrationskurve ist durch diesen Basissatz eindeutig definiert.

Bei der Titration einer schwachen Säure mit einer Base ändert sich der pH-Wert der Lösung in Abhängigkeit von der Basenzugabe nach der Neutralisationsreaktion



Die Basenkonstante für die verwendete Base ergibt sich aus



$$K_B = \frac{c_{HB^+} \cdot c_{OH^-}}{c_B} \quad (2.2.33.)$$

Da der Verlauf der Titrationskurve durch das Verhältnis c_b/c_a und den dadurch sich ergebenden pH-Wert bestimmt ist, muß in dem Basissatz das Titrieragens ebenfalls berücksichtigt werden. Das obige Verhältnis bezeichnet man auch als den Titriergrad τ . Dieser hat als dimensionslose Größe den Vorteil, daß die bei der graphischen Darstellung pH über τ erhaltenen Kurvenformen unabhängig von den Konzentrationen der vorgelegten Säure und des Titriermittels sind.

Durch Einsetzen dieses Ansatzes (2.2.30. bis 2.2.33.) in die Protonenbedingung und Lösen des Basissatzes ergibt sich für die Titrationskurve einer n-wertigen Säure mit einer einwertigen Base für jeden Punkt der Kurve

$$c_b = \left[1 + \frac{K_W}{\underbrace{c_{H_3O^+} \cdot K_B}_{A}} \right] \cdot \left[\underbrace{\frac{K_W}{c_{H_3O^+}} - c_{H_3O^+}}_B + \frac{c_a \cdot \sum_{i=1}^n i \cdot c_{H_{n-i}} A^{i-}}{\sum_{i=0}^n c_{H_{n-i}} A^{i-}} \right] \quad (2.2.34.)$$

oder

$$\tau = \left[1 + \frac{K_W}{c_{H_3O^+} \cdot K_B} \right] \cdot \left[\underbrace{\frac{K_W / c_{H_3O^+} - c_{H_3O^+}}{c_a}}_C + \frac{\sum_{i=1}^n i \cdot c_{H_{n-i}} A^{i-}}{\sum_{i=0}^n c_{H_{n-i}} A^{i-}} \right] \quad (2.2.35.)$$

und nach Umwandeln des dritten Quotienten entsprechend Gleichung (2.2.25.)

$$\tau = \frac{C_b}{C_a} = A \left[C + \frac{\sum_{i=1}^n \left(i \cdot c_{H_3O^+}^{n-i} \cdot \prod_{j=1}^i K_{Sj} \right)}{\sum_{i=0}^n \left(c_{H_3O^+}^{n-i} \cdot \prod_{j=1}^i K_{Sj} \right)} \right] \quad (2.2.36.)$$

Damit ergeben sich für eine einwertige Säure folgende Gleichungen:

$$C_b = A \cdot \left(B + \frac{C_a \cdot K_S}{c_{H_3O^+} + K_S} \right) \quad (2.2.37.)$$

$$\tau = A \cdot \left(C + \frac{K_S}{c_{H_3O^+} + K_S} \right) \quad (2.2.38.)$$

Für eine zweiwertige Säure ergeben sich:

$$C_b = A + \left(B + \frac{C_a \cdot [c_{H_3O^+} \cdot K_{S1} + 2 K_{S1} \cdot K_{S2}]}{c_{H_3O^+}^2 + c_{H_3O^+} \cdot K_{S1} + K_{S1} \cdot K_{S2}} \right) \quad (2.2.39.)$$

$$\tau = A \cdot \left(C + \frac{c_{H_3O^+} \cdot K_{S1} + 2 K_{S1} \cdot K_{S2}}{c_{H_3O^+}^2 + c_{H_3O^+} \cdot K_{S1} + K_{S1} \cdot K_{S2}} \right) \quad (2.2.40.)$$

Für eine dreiwertige Säure erhält man:

$$\tau = A \cdot \left(C + \frac{c_{H_3O^+}^2 \cdot K_{S1} + c_{H_3O^+} \cdot 2 K_{S1} \cdot K_{S2} + 3 K_{S1} \cdot K_{S2} \cdot K_{S3}}{c_{H_3O^+}^3 + c_{H_3O^+}^2 \cdot K_{S1} + c_{H_3O^+} \cdot K_{S1} \cdot K_{S2} + K_{S1} \cdot K_{S2} \cdot K_{S3}} \right) \quad (2.2.41.)$$

Analoge Ausdrücke erhält man für mehrwertige Säuren.

In den bisherigen Ableitungen wurde die Änderung des Volumens während der Titration durch die Zugabe der Base nicht berücksich-

sichtigt. Da die pH-Werte aber als Konzentrationsangabe eine Funktion des Volumens sind, wird für genaue Ergebnisse eine Volumenberücksichtigung wichtig. Dies geschieht durch die Einführung von Verdünnungsfaktoren. Man ersetzt die Säuregesamtkonzentration und die Konzentration der zugegebenen Base durch

$$C_A = \frac{V_a}{V} \cdot C_a \quad \text{und} \quad C_B = \frac{V_b}{V} \cdot C_b \quad (2.2.42.)$$

Hierin sind V_a = vorgelegtes Volumen an Säure

V_b = zugefügtes Volumen an Base

$V = V_a + V_b$ = Gesamtvolumen

Eingesetzt in Gleichung (2.2.34.) folgt

$$C_B = F \left(\frac{K_W - C_{H_3O^+}^2}{C_{H_3O^+}} + \frac{C_a \cdot V_a}{V_a + V_b} \cdot \frac{\sum_{i=1}^n i \cdot C_{H_{n-i} A^{i-}}}{\sum_{i=0}^n C_{H_{n-i} A^{i-}}} \right) \quad (2.2.43.)$$

-hierin ist F der Dissoziationsgrad der Titrierbase - und aufgelöst nach V_b

$$V_b = F \cdot V_a = \frac{(K_W - C_{H_3O^+}^2) \cdot \sum_{i=0}^n C_{H_{n-i} A^{i-}} + C_a \cdot C_{H_3O^+} \cdot \sum_{i=1}^n i \cdot C_{H_{n-i} A^{i-}}}{C_b \cdot C_{H_3O^+} \cdot \sum_{i=0}^n C_{H_{n-i} A^{i-}} - (K_W - C_{H_3O^+}^2) \cdot F \cdot \sum_{i=0}^n C_{H_{n-i} A^{i-}}} \quad (2.2.44.)$$

Damit läßt sich jeder Punkt einer Titrationskurve pH über Zugabe Base berechnen.

2.2.5. Auswertung der Titrationskurven in dieser Arbeit

Zur Ermittlung der pKsc-Werte wurde das Programm TITR von W. Broser²⁰⁾ verwendet. Da alle Titrationsen mit einer starken Base durchgeführt wurden, gilt $F = 1$. Daher erhält man im

Programm folgende vereinfachte Gleichungen:

$$V = V_a \cdot \frac{c_a \cdot c_{H_3O^+} \cdot S_b + (K_W - c_{H_3O^+}^2) \cdot S_a}{[c_b \cdot c_{H_3O^+} - (K_W - c_{H_3O^+}^2)] \cdot S_a} \quad (2.2.45.)$$

Hierbei sind

$$c_a = \frac{V_{eq} \cdot c_b}{V_a \cdot n} \quad (2.2.46.)$$

$$S_a = c_{H_3O^+} + \sum_{i=0}^n c_{H_{n-i}} A^{i-} \cdot C_p \quad (2.2.47.)$$

$$S_b = \sum_{i=1}^n C_p \cdot i \cdot c_{H_{n-i}} A^{i-} \quad (2.2.48.)$$

$$C_p = \prod_{j=1}^i K_{Sj} \quad (2.2.49.)$$

Es bedeuten: n = Wertigkeit der Säure

K_{Sj} = Säuredissoziationskonstanten

K_W = Ionenprodukt des Wassers

V_a = Volumen der Säure bei Titrationsbeginn

c_a = Molarität der Säure bei Titrationsbeginn

V_{eq} = Volumen am Äquivalenzpunkt

c_b = Normalität der Titrierbase

Im Programm werden entweder zu pH-Meßwerten oder zu ml-Angaben die jeweiligen ml- oder pH-Werte berechnet. Im Vergleich der experimentellen mit der berechneten Kurve werden die pKsc-Werte nun solange iterativ variiert, bis die Abweichung minimal wird (Summe der kleinsten Fehlerquadrate). Die Konzentration der eingesetzten Säure c_a muß nicht vorgegeben sein, sondern wird dann aus dem sich aus der Kurve ergebenden Titrationsendpunkt automatisch ermittelt. Da die pKsc-Werte gegenüber Veränderungen von c_a sehr empfindlich sind, kann auch c_a in die Iteration einbezogen werden.

2.3. Theoretische Grundlagen der Korrelation von Meßgrößen und Rechnungen

Schon vielfach ist es gelungen, experimentelle Meßdaten mit theoretisch aufgestellten Daten zu korrelieren und eine z.B. lineare Abhängigkeit zu ermitteln. So beschreibt bereits Dewar in seinem Buch "The Molecular Orbital Theory in Organic Chemistry" die Möglichkeit der Korrelation von Gleichgewichtskonstanten mit berechneten Delokalisierungsenergien für bestimmte organische Reaktionstypen ²¹⁾. Rechnungen dieser Art, bezogen auf die Acidität von Cycloalkanen, wurden von T. Yomesawa ^{22a-c)} und A. Streitwieser jun. ²³⁾ durchgeführt. In dieser Arbeit wird die Acidität von Carbonsäuren untersucht.

2.3.1. Zusammenhänge von Gleichgewichtskonstanten und Energien

Aus thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten ergeben sich für die freie Standardbildungsenthalpie folgende Gleichungen:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_s \quad (2.3.1.)$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ} \quad (2.3.2.)$$

Mit semiempirischen Rechenverfahren beschreibt man Moleküle im Gaszustand. Das bedeutet, daß viele Phänomene, wie sie bei der Bestimmung von physikalischen Konstanten in Solventien auftreten, nicht erfaßt werden. So werden bei den Rechnungen zum Beispiel das temperaturabhängige Entropieglied, die auftretenden Solvatationsenthalpien des entstandenen Anions durch die Dissoziation und die Bildungsenthalpie des Hydroniumions nicht berücksichtigt.

Um dennoch Vergleiche durchführen zu können, formt man Gleichung (2.3.2.) um.

$$\Delta G^{\circ} = \Delta E + A \quad (2.3.3.)$$

Hierbei stellt ΔE die Energiedifferenz zwischen Säuremolekül und dem durch Abspaltung eines Protons entstandenen Anions dar.

$$\begin{aligned}
 \Delta E_1 &= E_{H_{n-1}A^{1-}} - E_{H_nA} \\
 \Delta E_2 &= E_{H_{n-2}A^{2-}} - E_{H_{n-1}A^{1-}} \\
 &\vdots \\
 \Delta E_n &= E_{A^{n-}} - E_{HA^{(n-1)-}}
 \end{aligned}
 \tag{2.3.4.}$$

Für die Energie werden die berechneten Bildungsenthalpien oder die Gesamtenergie der jeweiligen Spezies eingesetzt. Das zweite Glied in Gleichung (2.3.3.) enthält alle nicht berechenbaren Energieanteile der Dissoziationsreaktion.

Setzt man die Gleichungen (2.3.1.) und (2.3.3.) gleich und formt um, so ergibt sich:

$$pK_{Sn} = \frac{0,4343}{RT} \cdot (\Delta E_n + A_n) \tag{2.3.5.}$$

Um den Einfluß der in A enthaltenen Energieanteile möglichst konstant zu halten, muß die Messung der Dissoziationskonstante, die man vergleichen will, unter konstanten Versuchsbedingungen durchgeführt werden. Auch sollte bei ähnlich konstituierten Säuren der Anteil der rechnerisch nicht erfaßbaren Energien (z.B. Solvatationsenthalpie) gleich sein.

Nimmt man nun in erster Näherung folgende Beziehung an:

$$A = k \cdot \Delta E + C \tag{2.3.6.}$$

- hierbei sei A konstant ($k = 0$) oder ändere sich (aus unbekannten Gründen) monoton mit ΔE ($k \neq 0$) - so folgt:

$$pK_S = \frac{0,4343}{RT} \cdot [(1+k) \cdot \Delta E + C] \tag{2.3.7.}$$

Mit Gleichung (2.3.7.) bietet sich die Möglichkeit, experimentelle Daten mit theoretisch berechneten Werten zu korrelieren. Treffen die vorliegenden Annahmen zu, so sollte eine graphische Darstellung von experimentellen pK_s -Werten gegen Energiewerte, die mit semiempirischen Methoden berechnet wurden, eine lineare Beziehung ergeben.

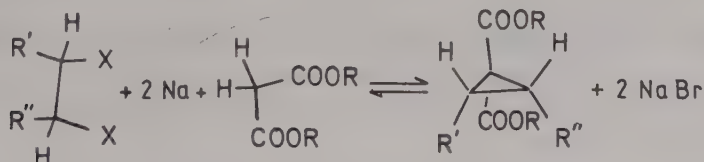
3. Experimenteller Teil

3.1. Überblick über mögliche Synthesewege

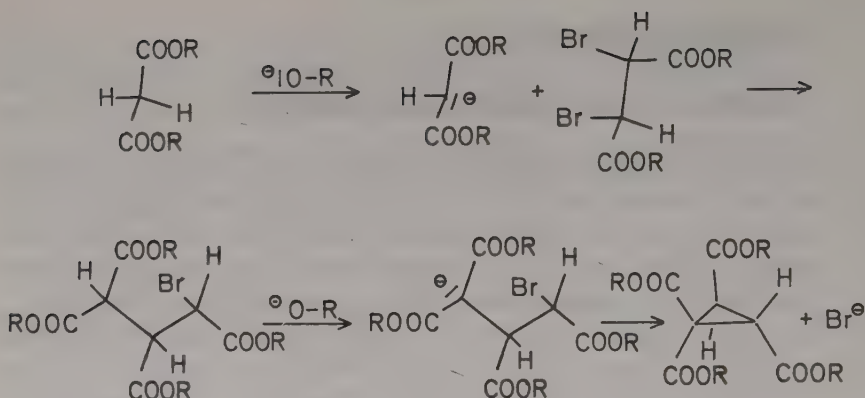
Die Chemie des Cyclopropans hat schon sehr früh das Interesse vieler Chemiker geweckt. So ist es nicht verwunderlich, daß es eine Vielzahl von Veröffentlichungen über Cyclopropan und seine Derivate gibt^{1a-g)}. Meist sind die Artikel, die einzelne Verbindungsgruppen beschreiben, sehr allgemein gehalten. Ein ausführlicher Artikel von E. Buchner^{1g)} über "Polycarbon-säuren des Trimethylens" ist von 1898. Daher sollen im folgenden Abschnitt die gebräuchlichsten neueren Synthesewege für Cyclopropancarbonsäuren beschrieben werden.

3.1.1. Synthese durch Enthalogenisierungsreaktionen

Den ältesten Weg zu Cyclopropancarbonsäuren stellt die sogenannte "Malonestersynthese" dar. Bereits 1884 setzten M. Conrad und G. Guthzeit²⁾ Malonsäureester mit 1,2-Dihalogenverbindungen, z.B. α,β -Dibrompropionsäureester, und Natrium um. Sie erhielten einen Cyclopropantricarbonsäureester. Wesentlich intensiver wurde dieser Weg von W.H. Perkin^{3a-f)} erforscht. Er stellte eine Reihe von Cyclopropancarbonsäuren dar. Dabei setzte er verschiedene α,β -Dihalogenverbindungen mit Malonsäurediethylester nach folgendem Reaktionsmuster um:

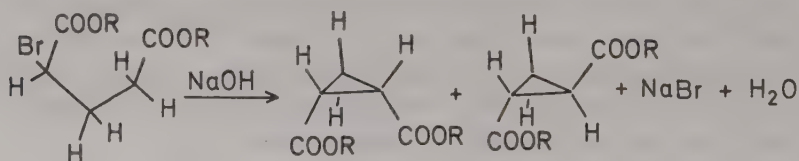


Heute wird die Reaktion mit starken Basen wie Ethylat oder Methylat durchgeführt; dabei ist folgender Reaktionsmechanismus wahrscheinlich:

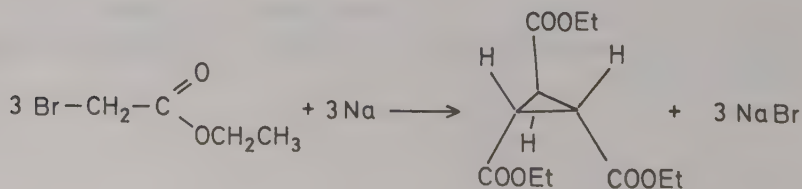


Diesem Reaktionsweg analog verlaufen die Synthesen von Cyclopropanderivaten durch Enthalogenerierung von 1,3-Dihalogenverbindungen ⁴⁾ und die Cyclisierung von γ -substituierten Estern.

Besonders von C.K. Ingold ⁵⁾ sind hierzu Versuche durchgeführt worden. Er setzte Mono- und Dibromglutarsäurediethylester mit Alkali um und erhielt Gemische aus trans- und cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäuren.

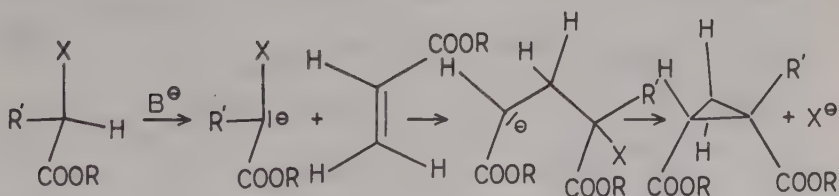


Ebenfalls auf Enthalogenerierung mittels Reduktionsmittel beruht die spezielle Synthese von C. Grundmann ⁶⁾. Durch Umsetzen von Halogenessigsäureethylester entsteht eine Cyclopropan-1,2,3-tricarbonsäure.



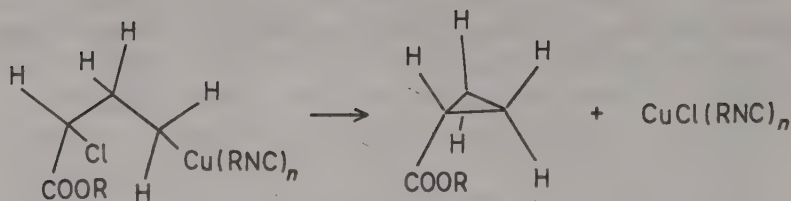
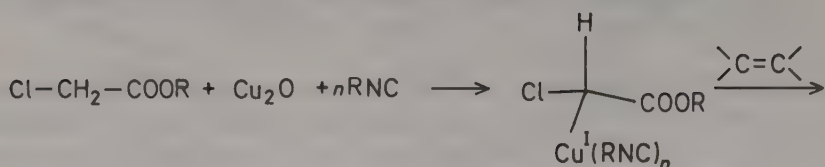
3.1.2. Synthese durch Enthalo-genierung und Kondensation mit Olefinen

Als Weiterentwicklung der im vorigen Abschnitt beschriebenen, zum Teil schon recht alten Synthesen, wurden von M. Mousseron⁷⁾ und L. McCoy^{8a,b)} α -Halogenester mit α,β -ungesättigten Estern kondensiert. Hierbei entstehen Gemische von stereoisomeren Formen. Durch Variation sowohl des Halogenatoms als auch der Basen ist eine bevorzugte Synthese einzelner Stereoisomere möglich. Als Basen wurden Natriumamid, Natriumhydrid, Natriumethylat und Natriummethylat verwendet. Natriumamid führt vorwiegend zum trans-Isomer; die anderen Basen und α -Chlorestere führen zu cis-Isomeren. Die Trennung der Isomeren ist recht schwierig. Aufgrund der geringeren Löslichkeit der trans-Isomere können die Gemische durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden. Auch die Anhydrierung der cis-Säure und anschließende Kristallisation oder Sublimation führen zum Ziel.

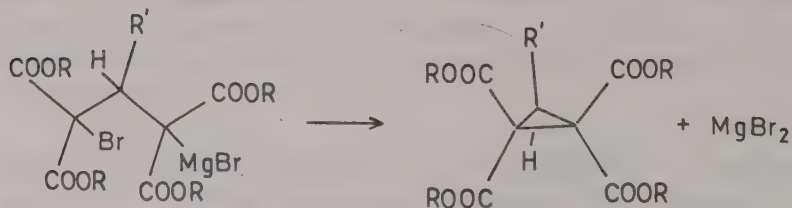
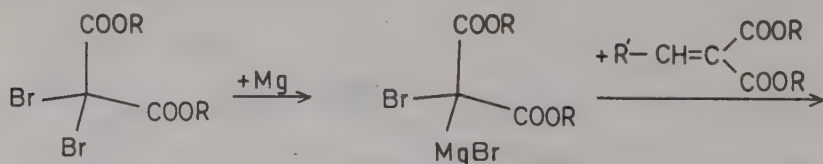


Weitere Synthesen wurden von G. Bonavent⁹⁾ durchgeführt. Zur Verbesserung der Ausbeuten "aktivierte" er seine Olefine und setzte weitere Substituenten ein. In neuerer Zeit sind zwei weitere Variationen der Methode hinzugekommen. Von der Arbeitsgruppe um T. Saegusa¹⁰⁾ wurde eine Synthese über Katalyse mit Kupfer/Isonitril entwickelt. Sie läuft wahrscheinlich nach

folgendem Reaktionsmechanismus ab:



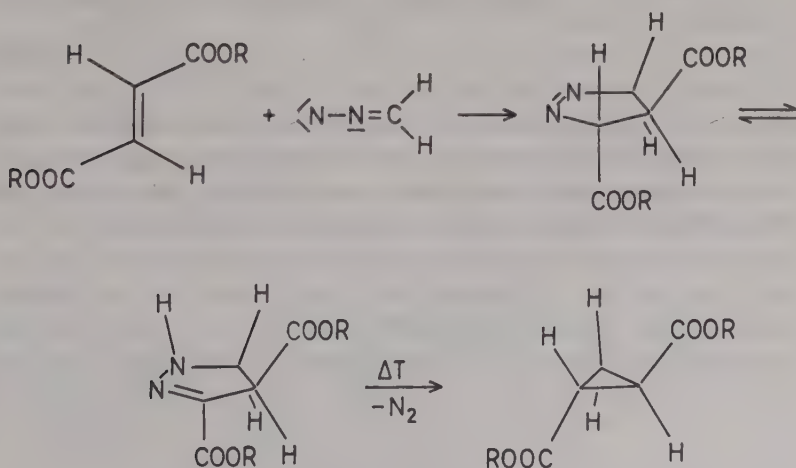
Die Arbeitsgruppe um F. Gaudemar ¹¹⁾ setzte Dibrommalonsäurediethylester mit Magnesium oder Zink um. Die entstandenen metallorganischen Verbindungen werden dann mit verschiedenen substituierten Olefinen nach folgendem Reaktionsweg umgesetzt:



Durch diesen Syntheseweg ist eine Vielzahl von substituierten Cyclopropan-carbonsäuren erhältlich.

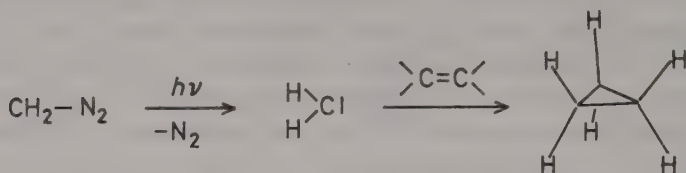
3.1.3. Synthese über Pyrazoline

Einen sehr wichtigen Weg zu Cyclopropanverbindungen, speziell auch zu den Cyclopropan-carbonsäuren, stellt die Addition von Carbenen an Olefine dar. Bereits 1929 setzten K. v. Auwers und F. König ¹²⁾, aufbauend auf den Arbeiten von E. Buchner ¹³⁾, α,β -ungesättigte Mono- und Dicarbonsäureester mit Diazomethan um und erhielten Δ^1 - und Δ^2 -Pyrazoline. Durch Pyrolyse konnten sie aus dem Δ^1 -Pyrazolin ein Gemisch von Cyclopropanderivaten und Olefinen erhalten. Die Zusammensetzung des entstehenden Gemisches hing stark von den verwendeten Substituenten ab und konnte durch gezielte Auswahl zugunsten der Cyclopropanderivate verschoben werden. Sie beobachteten weiter, daß die Stellung der Substituenten am Olefin im Cyclopropanderivat erhalten blieb. Die Pyrolyseprodukte sind aufgrund des Reaktionsmechanismus stereoselektiv. Es müßte ein Gemisch aus cis- und trans-Produkten entstehen. Die relativ großen Substituenten behindern wahrscheinlich die freie Drehung des Übergangsproduktes, so daß die Konfiguration erhalten bleibt. Diese Beobachtungen wurden von anderen Autoren bestätigt ^{14,15)}. Photolyse der Δ^1 -Pyrazoline führt zu streng stereospezifischen Produkten ¹⁵⁾.

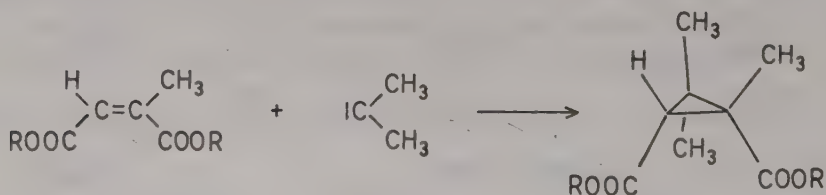


3.1.4. Synthese über Carben-Addition an Olefine

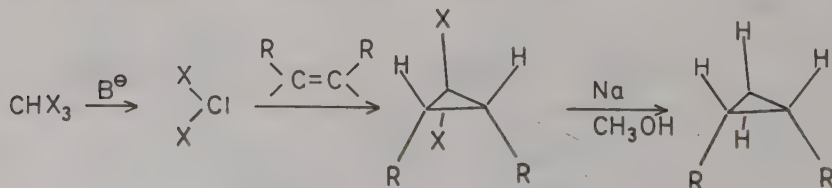
Der vielseitigste Syntheseweg für Cyclopropanverbindungen besteht in der Addition von Carbenen an Olefine. W. v. Doering und Mitarbeiter^{16,17)} zersetzten photolytisch Diazomethan und ließen das entstandene Carben mit Olefinen reagieren. Genauere Untersuchungen der Photolyse von Diazoessigester und der Reaktion des gebildeten Carbens mit Olefinen wurden von G. Schenk und H. Ziegler¹⁸⁾ sowie K. Wieberg¹⁹⁾ durchgeführt.



Synthesen von Cyclopropancarbonsäuren nach dem reinen Carbenmechanismus wurden von Y. Inouye und H. Walborsky²⁰⁾ durchgeführt.



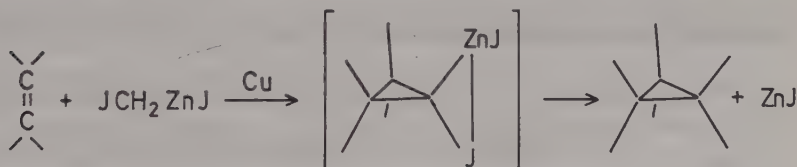
Das unter milden Bedingungen aus Chloro- und Bromoform unter HX-Abspaltung entstehende Dihalogencarben ist ebenfalls zur Synthese von Cyclopropancarbonsäuren geeignet. Die entstehenden Halogencyclopropane werden anschließend reduziert^{21a,b,22,23)}.



Alle Reaktionen verlaufen stereospezifisch.

3.1.5. Synthese nach der Simmons-Smith-Reaktion

Eine Variante der Carbenreaktion wurde von H. Simmons und R. Smith ²⁴⁾ entwickelt. Sie setzten Olefine mit Methylenjodid und einem Zink-Kupfer-Katalysator um. Das Zink bildet mit dem Methylenjodid einen Zink-Jod-Methylenjodid-Komplex der in siedendem Ether als Lösungsmittel ein desaktiviertes Methylen-carben abspaltet, das nur noch an olefinische Doppelbindungen angelagert werden kann. Eine Verbesserung des Verfahrens erreichten R. Shank und H. Shechter ²⁵⁾ durch Vereinfachung der Darstellung des Zink-Kupfer-Katalysators.



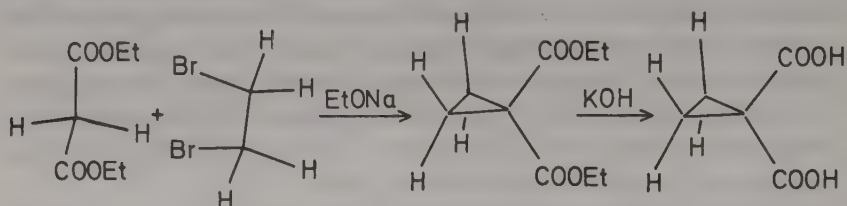
Weitergehende Untersuchungen dieses Syntheseweges mit anderen Metall-Halogen-Katalysatoren wurden von G. Wittich ^{26a-c)} durchgeführt. Synthesen von Cyclopropan-carbonsäuren über diesen Reaktionsweg stammen von Y. Inouye und seiner Arbeitsgruppe ²⁷⁾.

3.2. Synthese der Cyclopropan-carbonsäuren

Im Rahmen der in dieser Arbeit beabsichtigten Korrelation zwischen experimentell bestimmten pKs-Werten und Energiewerten aus quantenchemischen Rechnungen war es erforderlich, eine Reihe von Cyclopropan-carbonsäuren zu synthetisieren, die schon seit langer Zeit bekannt sind. Mit diesen Verbindungen sollte die potentiometrische Meßmethode geeicht werden, gleichzeitig sollten die eigenen Werte mit Literaturmeßwerten verglichen werden. Die Synthesen wurden so ausgewählt, daß ein möglichst geringer apparativer Aufwand erforderlich war. Vorstufen, soweit möglich, sowie die Cyclopropan-carbonsäure wurden gekauft.

3.2.1. Cyclopropan-1,1,-dicarbonsäure (5)

Die Synthese wurde nach dem Organikum durchgeführt ²⁸⁾. Hierbei entspricht der Reaktionsablauf der Dialkylierung einer β -Dicarbonylverbindung (Malonestersynthese).



Cyclopropan-1,1-dicarbonsäurediethylester $C_9H_{14}O_4$ (MG: 186)

Ein Gemisch von 80 g Malonsäurediethylester (0.5 Mol) und 96 g 1,2-Dibromethan (0.5 Mol) wird auf 70 °C erwärmt. Innerhalb von zwei Stunden werden 500 ml Ethanolat - 23 g Natrium (1 Mol) in 500 ml absolutem Ethanol - zugetropft, und noch eine Stunde bis zur Neutralreaktion am Rückfluß gekocht. Der gebildete Alkohol wird abdestilliert und das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt, bis alle Salze gelöst sind. Die wäßrige Lösung wird einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat wird drei Stunden mit Ether perforiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird im Vakuum destilliert.

K_p : 100 °C/11 mm (Lit: 214 - 216 °C/748 Torr)

n_D : 1.4328²⁰ (Lit: 1.4345¹⁸)

Ausbeute : 82.5 g (88.7 % d. Th.)

Cyclopropan-1,1-dicarbonsäure $C_5H_6O_4$ (MG: 130)

93 g Cyclopropan-1,1-dicarbonsäurediethylester (0.5 Mol) werden mit 170 g KOH (1.5 Mol) in 125 ml Wasser und 200 ml Ethanol vier Stunden am Rückfluß gekocht. Der Alkohol wird anschließend im Vakuum abgezogen; das ausfallende Kaliumsalz gerade in Wasser gelöst. Unter Eiskühlung wird langsam mit konzentrierter Salzsäure bis zum Erreichen eines pH-Wertes von 1 versetzt. Die

wäßrige Lösung wird mit Ether perforiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels werden die ausfallenden Kristalle aus Chloroform umkristallisiert und anschließend sublimiert.

Fp : 139 - 140 °C (Lit: 140- 142 °C)

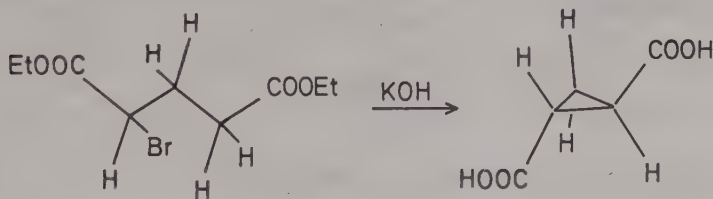
Ausbeute : 53.5 g (82.3 % d. Th.)

3.2.2. Cyclopropan-1,2-dicarbonsäuren (6), (7)

Von Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure existieren cis-trans-Isomere. In der Regel führen die Synthesen zu Gemischen beider Formen. Durch Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen gelingt es jedoch, ein Isomer bevorzugt zu erzeugen. Das Auftreten von Spiegelbildisomeren wurde nicht berücksichtigt.

3.2.2.1. trans-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure (7)

Die Synthese erfolgt nach einer Vorschrift von C. Ingold ⁵⁾ und A. Blomquist ²⁹⁾ durch Dehalogenierung von α -Bromglutarsäurediethylester mittels starker Basen.



α -Bromglutarsäurediethylester $C_9H_{15}BrO_4$ (MG: 267)

Ein Gemisch aus 200 g Glutarsäure (1.5 Mol) und 280 ml Thionylchlorid wird sechs Stunden am Rückfluß gekocht. Um restliches Schwefeldioxid zu vertreiben, wird 30 Minuten lang Stickstoff durch die 60 °C warme Lösung geblasen. Anschließend werden innerhalb von 12 Stunden bei dieser Temperatur 90 ml Brom in sechs Portionen zugegeben und solange erwärmt, bis keine HBr-Entwicklung mehr zu beobachten ist. Die Bromierung wird unter Lichtausschluß durchgeführt. Das Rohprodukt wird in 30 ml Etha-

nol gegeben und eine Stunde am Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von Wasser wird die Lösung mit Ether perforiert. Die Etherphase wird getrocknet, eingeengt und im Vakuum destilliert.

Kp.: 113 - 118 °C/3 mm (Lit: 142 °C/11 mm,
112 - 115 °C/ 2 mm)

n_D : 1.4573²⁵ (Lit: 1.4546 - 1.4553²⁵)

Ausbeute : 128,3 g (32,0 % d. Th.)

trans-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure $C_5H_6O_4$ (MG: 130)

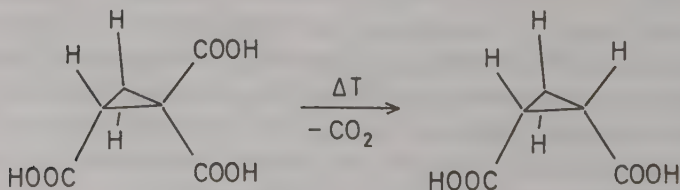
120 g α -Bromglutarsäurediethylester (0,45 Mol) werden tropfenweise zu einer 8 molaren methanolischen KOH-Lösung innerhalb von fünf Stunden getropft. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden unter Rühren am Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von 300 ml Wasser und Lösen des Niederschlages werden alle Lösungsmittel bis fast zur Trockne abgezogen. Der Rückstand wird mit 300 ml konzentrierter Salzsäure versetzt; das Kaliumbromid wird abfiltriert und das Filtrat 10 Tage lang perforiert. Der Ether wird abdestilliert und der Rückstand aus Ether/Petrolether umkristallisiert.

Fp.: 174 - 175 °C (Lit: 175 °C)

Ausbeute : 20,2 g (34,6 % d. Th.)

3.2.2.2. cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure (6)

Die Synthese dieser Säure erfolgt durch Abspaltung von Kohlendioxid aus Cyclopropan-1,1,2-tricarbonsäure ³¹).



cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure

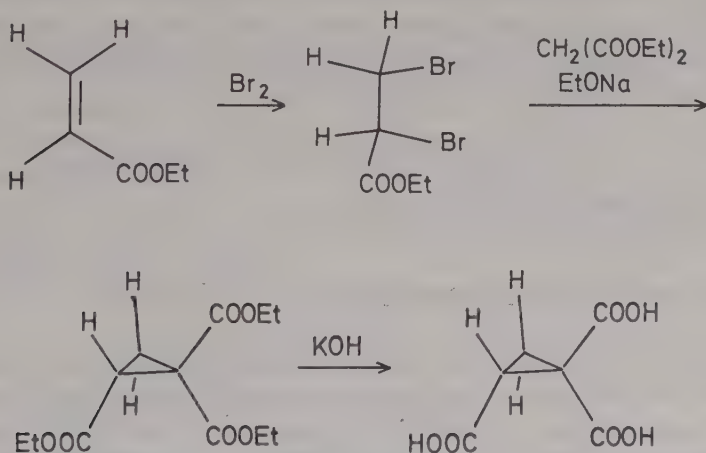
17 g Cyclopropan-1,1,2-tricarbonsäure (0.1 Mol) werden in einem Rundkolben bei 190 °C gehalten, bis keine CO₂-Entwicklung mehr stattfindet. Der Rückstand wird im Vakuum destilliert. Das Destillat wird mit Wasser und Aktivkohle gekocht, filtriert und im Wasserbad zur Trockne eingedampft. Die entstandenen Kristalle werden im Exsiccator getrocknet und aus absolutem Ether umkristallisiert.

Fp.: 138 - 139 °C (Lit: 139 - 140 °C)

Ausbeute : 1.6 g (12.3 % d. Th.)

3.2.3. Cyclopropan-1,1,2-tricarbonsäure (25)

Die Synthese wurde nach einer Modifikation der Methode von G. Guthzeit ²⁾ durch H. Spiegelberg ³⁰⁾ und A. Wassermann ³¹⁾ durchgeführt. Dabei wird folgender Reaktionsweg durchlaufen:



2,3-Dibromopropionsäureethylester C₅H₈Br₂O₂ (MG: 260)

Synthese nach N. Karpitschka ³²⁾.

100 g Acrylsäurediethylester (1.0 Mol) werden in 250 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und auf 5°C abgekühlt. Dann werden langsam unter Kühlung 160 g Brom (1.0 Mol) zugetropft, bis eine bleibende Braunfärbung eintritt. Anschließend wird eine Stunde am Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wird abgezogen und die restliche Lösung im Vakuum destilliert.

Kp.: 94 - 95 °C/16 mm (Lit: 214 - 215 °C)

n_D : 1.5003²⁰ (Lit: 1.5007²¹)

Ausbeute : 253.0 g (97.3 % d. Th.)

Cyclopropan-1,1,2-tricarbonsäuretriethylester C₁₂H₁₈O₆ (MG: 258)

Zu einer Lösung von 23 g Natrium (1.0 Mol) in 300 ml absolutem Ethanol werden 80 g Malonsäurediethylester (0.5 Mol) gegeben. In das feste Reaktionsgemisch werden sofort 130 g 2,3-Dibrompropionsäureethylester (0.5 Mol) gegeben. Dabei verflüssigt und erwärmt sich das Gemisch. Wenn das Reaktionsgemisch neutral reagiert, wird der größte Teil des Alkohols abdestilliert. Dann wird soviel Wasser zugegeben, bis der gesamte Niederschlag gelöst ist. Die ölige Phase wird abgetrennt und einer Vakuumdestillation unterworfen.

Kp.: 129 - 130 °C/3 mm (Lit: 123.5 °C/2 mm)

n_D : 1.4432²⁵

Ausbeute : 85.0 g (65.8 % d. Th.)

Cyclopropan-1,1,2-tricarbonsäure C₆H₆O₆ (MG: 174)

26 g Cyclopropan-1,1,2-tricarbonsäuretriethylester (0.1 Mol) werden in 100 ml 50 %iger wäßriger KOH zwei Stunden am Rückfluß gekocht. Nach Ansäuern mit Schwefelsäure wird mit Ether erschöpfend perforiert. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand aus wenig Wasser umkristallisiert.

Fp.: 183 - 184 °C (Zers.) (Lit: 184 °C (Zers.))

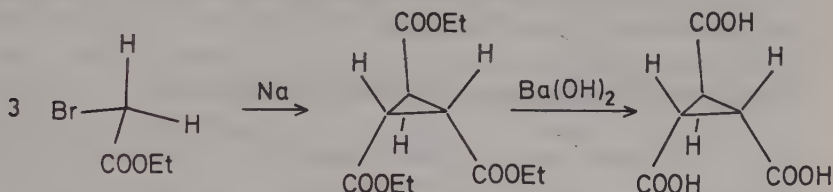
Ausbeute : 14.7 g (84.5 % d. Th.)

3.2.4. Cyclopropan-1,2,3-tricarbonsäuren (26), (27)

Auch bei dieser Verbindung können cis-trans-Isomere auftreten.

3.2.4.1. trans-Cyclopropan-1,2,3-tricarbonsäure (27)

Die Synthese wurde nach der Methode von C. Grundmann ⁵⁾ durchgeführt. Hierbei läuft folgende Reaktion ab:



Es wird ein radikalischer Mechanismus angenommen.

trans-Cyclopropan-1,2,3-tricarbonsäuretriethylester $C_{12}H_{18}O_6$ (MG: 258)

165 g Bromessigsäureethylester (1.0 Mol) werden mit 2 g Natrium auf 90 °C erwärmt, bis ein spontanes Sieden eintritt. Daran anschließend werden weitere 21 g Natrium (insgesamt 1.0 Mol) in so kleinen Portionen zugegeben, daß das Reaktionsgemisch gerade am Sieden bleibt. Dann wird noch drei Stunden auf 160 °C erhitzt; in dieser Zeit entsteht ein grauer harter Kuchen. Im Vakuum wird alles bis 260 °C Flüchtige abdestilliert und das Rohdestillat fraktioniert.

Kp.: 129 - 130 °C/1 mm (Lit: 122 - 124 °C/0.4 mm)

n_D : 1.4327²⁵

Ausbeute : 23.6 g (9.1 % d. Th.)

trans-Cyclopropan-1,2,3-tricarbonsäure $C_6H_6O_6$ (MG: 174)

13 g trans-Cyclopropan-1,2,3-tricarbonsäuretriethylester (0.05 Mol) werden mit 500 ml einer gesättigten Bariumhydroxid-lösung drei Stunden am Rückfluß gekocht. Der Niederschlag wird

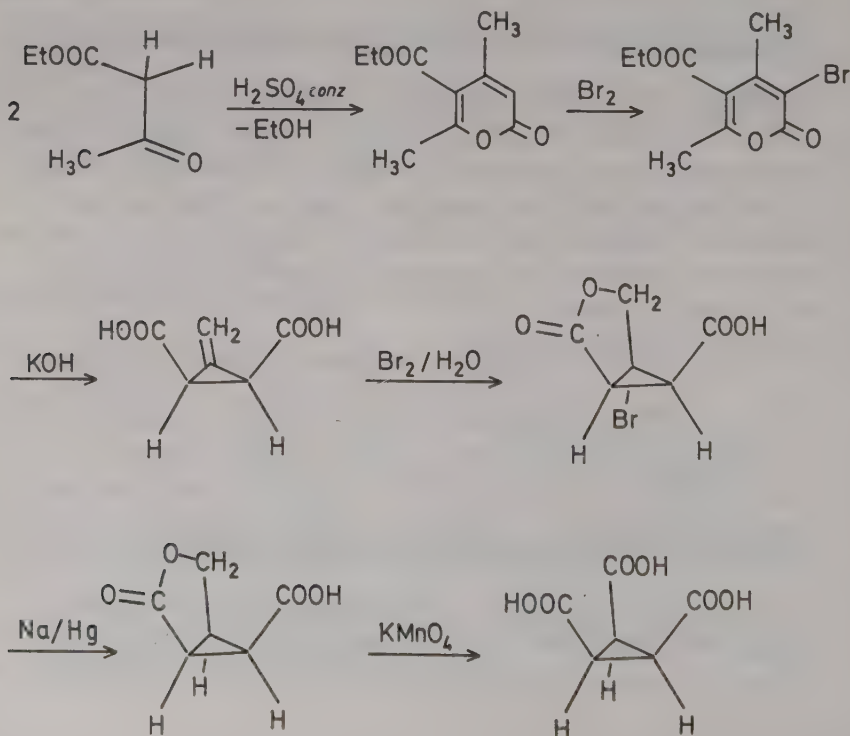
abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. In 500 ml heißem Wasser wird das Bariumsalz möglichst vollständig gelöst und durch tropfenweise Zugabe von 2 normaler Schwefelsäure das Barium als Bariumsulfat gefällt und abfiltriert. Das Wasser wird von der gebildeten Carbonsäure abdestilliert und der Rückstand im Exsiccator getrocknet. Die Kristalle werden aus Essigester/Petrolether umkristallisiert.

Fp.: 220 °C (Lit: 220 - 221 °C)

Ausbeute : 5.3 g (60.9 % d. Th.)

3.2.4.2. cis-Cyclopropan-1,2,3-tricarbonsäure (26)

Diese Säure wurde aus der "Feist-Säure" ³³⁾ nach M. Ettinger ³⁴⁾ synthetisiert. Ebenfalls wurde die Arbeit von C. Ingold ^{35,36)} zur Synthese mit herangezogen. Die Reaktionen laufen nach folgendem Schema ab:



Isodehydroacetsäure-ethylester (4,6-Dimethyl-cumalinsäure-ethylester ³⁷⁾ $C_{10}H_{12}O_4$ (MG: 196)

900 ml konzentrierte Schwefelsäure werden in einem Eisbad auf 10 °C gekühlt. Dann werden 650 g Acetessigester (5.0 Mol) so zugetropft, daß die Temperatur der Lösung nicht über 15 °C steigt. Nach der Zugabe bleibt die Mischung bei Raumtemperatur sechs Tage stehen. Dann wird auf 2 kg zerkleinertes Eis gegossen. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und das Filtrat wird erschöpfend mit Ether perforiert. In dieser ethesischen Phase werden die Kristalle wieder gelöst. Dann wird mit Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, um die bei der Reaktion mit entstandene freie Säure abzutrennen. Die ethische Phase wird am Rotationsverdampfer eingeengt und der Rückstand im Vakuum destilliert.

Kp.: 118 - 120 °C/2 mm (Lit: 185 - 190 °C/35 mm)

Fp.: 18 - 19 °C (Lit: 19 - 20 °C)

Ausbeute : 165.0 g (33.7 % d. Th.)

Bromdehydroacetsäure-ethylester $C_{10}H_{11}BrO_4$ (MG: 275)

196 g Isodehydroacetsäure-ethylester (1.0 Mol) werden in 500 ml Chloroform gelöst. Bei 0 °C werden 160 g Brom (1.0 Mol) tropfenweise zugegeben. Es wird 24 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach dem Auskochen der Bromwasserstoffsäure wird mit 500 ml Ether verdünnt, mit Wasser und Natriumcarbonatlösung gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wird aus wenig Ethanol umkristallisiert.

Fp.: 86 - 87 °C (Lit: 87 °C)

Ausbeute : 223.5 g (81.3 % d. Th.)

trans-3-Methylen-cyclopropan-1,2-dicarbonsäure $C_6H_6O_4$ (MG: 142)
 ("Feist-Säure")

138g Bromdehydroacetsäure-ethylester (0.5 Mol) werden mit 250 ml 50 %iger Kaliumhydroxidlösung übergossen und eine Stunde am Rückfluß gekocht. Die Lösung wird im Eisbad gekühlt und mit 300 ml 8 molarer Schwefelsäure versetzt. Anschließend wird mit Ether perforiert. Der Ether wird abgezogen und der Rückstand in Wasser gelöst und mit Aktivkohle gekocht. Nach dem Abfiltrieren der Aktivkohle wird das Filtrat eingeeengt. Die entstehenden Kristalle werden aus wenig Ethanol umkristallisiert.

Fp.: 199 - 200 °C (Lit: 200 °C)

Ausbeute : 44.0 g (62.0 % d. Th.)

cis-3-Brom-3-hydroxymethyl-cyclopropan-1,2-dicarbonsäure-lacton
 $C_6H_5BrO_4$ (MG : 221)

In 500 ml absolutem Ether werden 180 g Brom (1.0 Mol) gelöst. Dazu werden 71 g Feist-Säure (0.5 Mol) gegeben und im verschlossenen Kolben drei Tage stehen gelassen. Dann wird das überschüssige Brom durch Schütteln mit Kaliumhydrogensulfidlösung entfernt, das Reaktionsgemisch getrocknet und der Ether abgezogen. Der Rückstand wird in 300 ml Wasser aufgenommen und 24 Stunden am Rückfluß gekocht. Das Wasser wird vollständig abgezogen und das Rohprodukt aus Toluol umkristallisiert.

Fp.: 161 - 162 °C (Lit 162.5 °C)

Ausbeute : 80.5 g (72.9 % d. Th.)

Natriumamalgem 4 %ig ³⁸⁾

13.6 g sauber geschnittenes Natrium werden in einen mit Stickstoff gespülten Kolben gegeben. Unter Stickstoffstrom werden zunächst 10 ml Quecksilber dazugegeben und vorsichtig erwärmt, bis die Reaktion in Gang kommt. Dann wird langsam weiteres

Quecksilber bis zu insgesamt 25 ml (340 g) hinzugegeben. Wenn die ganze Menge derart eingetragen ist, wird das noch heiße geschmolzene Amalgam auf eine saubere Platte ausgegossen und in Stücke zerschlagen, solange es noch warm und brüchig ist.

3-Hydroxymethyl-cyclopropan-1,2-dicarbonsäure-lacton $C_6H_6O_4$
(MG: 142)

55 g (0.25 Mol) des obigen bromierten Lactons werden in 300 ml Wasser gelöst und mit Kohlendioxid gesättigt. Die Lösung wird erwärmt und mit Kohlendioxid durchspült. Es wird stufenweise ein Überschuß von 4 %igem Natriumamalgam hinzugegeben. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches wird mit konzentrierter Schwefelsäure angesäuert und mit Ether perforiert. Der Ether wird abgezogen und der Rückstand aus Toluol umkristallisiert.

Fp.: 170 - 171 °C (Lit: 172 °C)

Ausbeute : 16.3 g (45.9 % d. Th.)

cis-Cyclopropan-1,2,3-tricarbonsäure $C_6H_6O_6$ (MG: 174)

71 g 3-Hydroxymethyl-cyclopropan-1,2-dicarbonsäure-lacton (0.5 Mol) werden in 300 ml 2 molarer Natronlauge gelöst. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und unter Rückfluß solange mit 1 molarer Kaliumpermanganatlösung (ca. 500 ml) versetzt, bis keine Entfärbung mehr auftritt. Der entstandene Braunstein wird abfiltriert und das Filtrat mit konzentrierter Schwefelsäure angesäuert. Anschließend wird mit Ether erschöpfend perforiert, der Ether abgezogen und der Rückstand aus Xylol umkristallisiert.

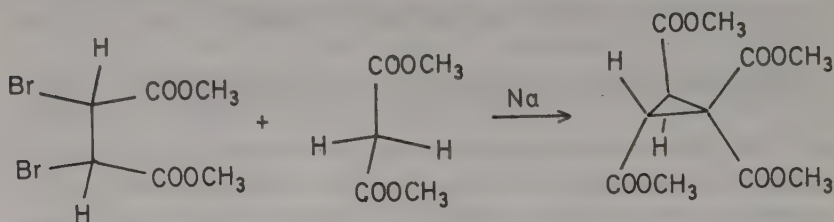
Fp.: 195 - 196 °C (Lit: 195.5 - 196 °C)

Ausbeute : 26.5 g (37.3 % d. Th.)

3.2.5. trans-Cyclopropan-1,1,2,3-tetracarbonsäure (52)

Auch bei dieser Säure können wieder cis-trans-Isomere auftreten. Bisher ist jedoch nur das trans-Isomer, identifiziert

durch seine optischen Eigenschaften, gefunden worden. Die Synthese wurde nach W. Perkin jr. ^{3e)} durchgeführt. Dafür wird folgender Reaktionsmechanismus postuliert:



Maleinsäuredimethylester C₆H₈O₄ (MG: 144)

300 g Maleinsäureanhydrid (3.0 Mol) werden mit 200 g Methanol (6.0 Mol) versetzt und 10 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure dazugegeben. Es wird 15 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches werden 500 ml Eiswasser dazugegeben und mit Ether perforiert. Das Lösungsmittel wird abgezogen und das zurückbleibende Öl im Vakuum destilliert.

Kp.: 70 °C/4 mm (Lit: 204 °C)

n_D: 1.4405²⁵ (Lit: 1.4381²⁰)

Ausbeute: 291.0 g (67.0 % d. Th.)

dl-Dibrombernsteinsäure-dimethylester C₆H₈Br₂O₄ (MG: 304)

288 g Maleinsäuredimethylester (2.0 Mol) werden in 300 ml Ether gelöst und auf 0 °C gekühlt. Unter Lichtausschluß werden 320 g Brom (2.0 Mol) zugetropft. Nach beendeter Reaktion wird mit verdünnter Schwefelsäure, mit Natriumcarbonatlösung und mit Wasser gewaschen. Der Ether wird abgezogen und der Rückstand destilliert.

Kp.: 100 - 105 °C/4 mm

Fp.: 42.5 °C (Lit: 43 °C)

Ausbeute: 485.6 g (79.9 % d. Th.)

trans-Cyclopropan-1,1,2,3-tetracarbonsäuretetramethylester
 $C_{11}H_{14}O_8$ (MG: 274)

Aus 23 g Natrium (1.0 Mol) und 500 ml absolutem Methanol wird das Methanolat hergestellt. In diese auf 5 °C abgekühlte Lösung werden 66 g Malonsäuredimethylester (0.5 Mol) gegeben. 152 g dl-Dibrombernsteinsäure-dimethylester (0.5 Mol) in wenig Methanol gelöst werden zur ersten Lösung so langsam getropft, daß die Temperatur 5 °C nicht übersteigt. Nach beendeter Zugabe wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und dann 16 Stunden am Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wird abgezogen und so lange Wasser hinzugefügt, bis der Niederschlag vollständig gelöst ist. Die Lösung wird mit Ether perforiert, das Lösungsmittel abgezogen und im Vakuum destilliert.

Kp.: 146 - 148 °C/2 mm

Fp.: 84 °C (Lit: 85 °C)

Ausbeute : 123.7 g (45.2 % d. Th.)

trans-Cyclopropan-1,1,2,3-tetracarbonsäure $C_7H_6O_8$ (MG: 218)

41 g trans-Cyclopropan-1,1,2,3-tetracarbonsäuretetramethylester (0.15 Mol) werden in 100 ml 50 %iger Kaliumhydroxidlösung solange am Rückfluß gekocht, bis das Reaktionsgemisch aus einer einheitlichen Phase besteht. Anschließend wird eine weitere Stunde lang gekocht. Der gebildete Alkohol wird abgezogen und die Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure bis zum pH-Wert 1 angesäuert. Es wird fast bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus wenig Wasser umkristallisiert. Das hierbei entstehende Dihydrat wird in der Trockenpistole bei 120 °C solange erwärmt, bis sich der Schmelzpunkt nicht mehr verändert.

Kp.: 194 - 197 °C (Lit: 198 °C)

Ausbeute : 11.2 g (34.3 % d. Th.)

Durch Erwärmen der Tetracarbonsäure auf 210 °C kann unter CO_2 -Abspaltung trans-Cyclopropan-1,2,3-tricarbonsäure erhalten werden.

Tabelle 1: Analytische Daten der synthetisierten Substanzen

Substanz-Nr.	MG	Siedepunkt (°C)	Schmelzpunkt (°C)	n _D
(1)	86	178-180 ⁷⁴⁸ 78/ 13	---	1.4380 ²⁰
(5)	130	---	140-142 (Chl)	---
(5)-diethylester	187	214-216 ⁷⁴⁸ 100/ 11	---	1.4345 ¹⁸
(6)	130	---	139(Eth/w)	---
(6)-diethylester	187	106-107 ⁷⁶⁰	---	1.4450 ²⁰
(7)		---	173-175 (Eth)	---
(25)	174	---	184(Zers) (w)	---
(25)-triethylester	258	270 ⁷⁶⁰ 123/ 2	---	1.4432 ²⁵
(26)	174	---	195-196 (Xyl)	---
(26)-trimethyl- ester	230	---	157-158	---
(27)	174	---	220-221 (HCl)	---
(27)-triethylester	258	122-124/0.3	---	1.4327 ²⁵
(52)	218	---	198 (w)	---
(52)-tetramethyl- ester	274	146-148/ 2	84- 85	---

Alle synthetisierten Substanzen wurden nach der Reinigung in ihrer Zusammensetzung analytisch und spektroskopisch gesichert. Dazu wurden folgende Geräte verwendet:

Gaschromatogramme : Perkin-Elmer 900 und Sigma 1
 IR-Spektren : Perkin-Elmer 377 und 580B
 NMR-Spektren : Varian XL 100 und Bruker WH 270
 Massenspektren : Varian Mat CH5-DF

Auf die Abbildung sämtlicher Spektren wurde verzichtet.

3.3. Bestimmung der Dissoziationskonstanten

Die Bestimmung der pK_{sc} -Werte erfolgte durch die potentiometrische Methode mit Auswertung der Titrationskurven (siehe Kapitel 2.2.4. und 2.2.5, Seite 16 ff).

Folgende Substanzen wurden vermessen (Substanzenschlüssel: Kapitel 6.1., Seite 95):

- 1) die synthetisierten Cyclopropan-carbonsäuren (5-7, 25-27)
- 2) Monocarbonsäuren der Alicyclen von $n = 3$ bis $n = 6$ (1-4)
- 3) aliphatische Monocarbonsäuren (75-81, 84, 85)
- 4) aliphatische unverzweigte Dicarbonsäuren (90-92, 94, 98)
- 5) die ungesättigten dreiringanalogen Carbonsäuren (53, 55, 56)
- 6) Citronensäure (aliphatische Tricarbonsäure) (108a)

3.3.1. Aufbau der Meßapparatur

Das Kernstück der Meßapparatur bildete ein Titroprozessor E 636 der Firma Metrohm. Er steuerte den Titrierstand E 638 mit der Dosiereinheit E 635. Die Dosiereinheit wurde wahlweise mit einer Wechseleinheit von 5ml-, 10ml- oder 20ml-Bürette versehen. Die Zugabe des Titrieragens - in der Regel Natronlauge - erfolgte über die diffusionsmindernde Bürettenspitze E 1118-32 direkt in die Titrierlösung. Das Titriergefäß war ein Doppelmantelgefäß von 5 oder 40 ml Volumen. Hierin konnte die Titrierlösung mittels eines Haake-K-Thermostaten auf $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ genau temperiert werden. Titriergefäß und sämtliche Vorratsflaschen wurden während der Titration mit Stickstoff gespült. Hierbei tauchte das Gaseinleitungsrohr nie in die Lösung, sondern es wurde nur der Gasraum oberhalb der Lösung gespült, um das Eindringen von Kohlendioxid zu verhindern. Die Messung der pH-Werte - oder wahlweise der Potentialdifferenz in mV - erfolgte mit den Glaselektroden N 65 der Firma Schott und EA 121, EA 125 der Firma Metrohm. Die Elektroden wurden in einer 3 molaren Kaliumchloridlösung aufbewahrt. Die Temperatur im Titriergefäß wurde durch den Meßfühler EA 911/Pt 100 an den Titroprozessor weitergeleitet. Die Vorratsflasche und die Bü-

rette waren nicht temperiert (die Raumtemperatur lag aber meist zwischen 20 - 25 °C). Die Zugabe des Titrieragens erfolgte in sehr kleinen Volumina über einen großen Zeitraum, sodaß im Titriergefäß nur minimale Temperaturschwankungen auftraten.

Die Titrierlösung wurde mittels eines Magnetrührers durchmischt. Die Rührgeschwindigkeit wurde so gewählt, daß bei vorgegebener Geometrie des Titriergefäßes die Elektrode bis zum Diaphragma immer in die Lösung eintauchte und nicht innerhalb des Rührkegels lag.

3.3.2. Durchführung der Messungen

Bei der Verwendung des Titroprozessors als pH-Meter muß eine Eichung vorgenommen werden. Hierzu wurden folgende Eichpufferlösungen verwendet, die in den Temperierkreislauf des Titriergefäßes einbezogen waren, sodaß die Eichung zu jeder Zeit wiederholt werden konnten.

Puffer	pH	Firma
1	2.0	Merck, Titrisol
2	4.0	Merck, Titrisol
3	4.64	Metrohm Puffer
4	5.0	Merck, Titrisol
5	6.98	Metrohm Puffer
6	9.0	Merck, Titrisol
7	10.0	Merck, Titrisol

Aus dem Eichprotokoll konnten die Asymmetriespannung und die relative Steilheit der Eichgeraden entnommen werden. Betrug der Unterschied zwischen Soll- und Eich-pH-Wert (ΔpH) mehr als ± 0.03 , wurde der Puffer zur Eichung nicht herangezogen. Lagen mehr als drei Puffer außerhalb dieser Toleranzgrenze, wurden sämtliche Pufferlösungen neu hergestellt.

Die Messungen wurden nach zwei Methoden durchgeführt:

a) als dynamische Titration mit variabler Meßpunktedichte. Hierbei wird die Zugabe des Titrierreagenz driftabhängig gesteuert (Kinetik D) ³⁹⁾. Darunter versteht man, daß eine weitere Reagenzzugabe erst dann erfolgt, wenn die Potentialänderung pro Minute einen vorgewählten Wert unterschreitet. Das Volumen des zugegebenen Agens wird über die Meßwertedichte gesteuert. Bei der dynamischen Titration wird das Zugabevolumen durch den Kurvenverlauf bestimmt. Dadurch entsteht eine ungleiche Meßpunktedichteverteilung. Im gekrümmten Kurventeil liegen die Punkte dichter als im gestreckten Kurventeil (Beispiel siehe Kapitel 8.5.1., Seite 196).

b) als monotone Titration mit konstanter Meßpunktedichte. Auch hier wird die Zugabe des Titrierreagenz driftabhängig gesteuert (Kinetik D). Das Volumen wird jedoch in konstanten Schritten zugegeben. Die Größe des Volumens ist vorwählbar und abhängig vom verwendeten Bürettenvolumen. Die Meßpunkte sind über den gesamten Kurvenverlauf gleichmäßig verteilt (Beispiel siehe Kapitel 8.5.2., Seite 198).

Am Titroprozessor wurden folgende Standardwerte für die Messungen eingestellt: Kinetik D = 1, Meßpunktedichte variabel (MPD VAR = 1) oder Meßpunktedichte konstant (MPD const = 1). Alle anderen einstellbaren Parameter wurden dem jeweiligen Titrierproblem angepaßt.

Da die meisten in der Literatur angegebenen pKs-Werte bei 25 °C bestimmt wurden, wurden die Messungen dieser Arbeit ebenfalls bei 25 °C durchgeführt. Die Konzentration der zu untersuchenden Säuren betrug ca. $2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l. Nur bei den schwer wasserlöslichen Monocarbonsäuren wurde in der geringeren Sättigungskonzentration gearbeitet. Auf Zugabe von Leitelektrolyt wurde verzichtet. Als Titrierreagenz wurde frisch bereitete 0,1 normale Natronlauge verwendet. Es wurden jeweils 20 Messungen durchgeführt und daraus Mittelwert und Standardabweichung ermittelt.

Das Ansetzen der Proben erfolgte durch Wägen der Substanz und Lösen in einem 1-l-Meßkolben. Zur Titration wurden jeweils

mittels eines Dosimats (automatische Kolbenburette) ein konstantes Volumen vorgelegt. Dadurch wurden individuelle Pipettierfehler ausgeschlossen. Auf die Genauigkeit des Volumens wurde aufgrund der angewendeten Auswertverfahren Wert gelegt (siehe Kapitel 2.2.5., Seite 22).

3.3.3. Ergebnisse der potentiometrischen Messungen

Nach der Titration wurden die Wertepaare pH-Wert und ml Natronlauge ausgedruckt und durch das Programm "TITR" die pK_{sc} -Werte ermittelt. Hierbei wurde sowohl nach dem mittleren Fehler der pH-Werte als auch der ml-Werte optimiert. Zeigten beide so ermittelten pK_{sc} -Werte keine Übereinstimmung, so wurde der Mittelwert zwischen den beiden Werten genommen. In die Optimierung wurde immer die Anfangskonzentration (c_a) der Säure mit einbezogen. Die pK_s -Werte erhielt man durch Einbeziehen der Aktivitätskoeffizienten mittels Addition des Ausdrucks

$$pK_s = pK_c + A ; \quad A = \log \frac{\gamma_{H_n-1}^{A^i}}{\gamma_{H_n A}^{i-1}} \quad i = 1, 2, 3, \dots, n$$

Dabei wird berücksichtigt, daß bei der pH-Messung die Aktivität der Protonen wirksam ist. Der Wert für $\gamma_{\pm}$ ergibt sich nach Gleichung (2.2.12.). Damit wird der Aktivitätskoeffizient aller einwertigen Ionen berücksichtigt. Der Aktivitätskoeffizient für Neutramoleküle γ_0 wird gleich $10^{0.1}$ gesetzt. Der Aktivitätskoeffizient γ_{2-} (zweiwertige Ionen) erhält den Wert $\gamma_{\pm}^4$ und der Aktivitätskoeffizient γ_{3-} (dreiwertige Ionen) den Wert $\gamma_{\pm}^9$.

Beim Vergleich der Meßergebnisse der drei verwendeten Elektroden ergab sich eine Abweichung von bis zu 0.11 pH-Einheiten. Alle Messungen wurden daraufhin mit der Glaselektrode der Firma Schott (N 65) durchgeführt. Die Meßwerte zeigten hier die geringere Abweichung von den Literatur- pK_s -Werten.

Der Vergleich der beiden Titrationsverfahren (monoton zu dynamisch) ergab eine Differenz von 0.06 bis zu 0.2 pH-Einheiten.

Diese relativ große Schwankung liegt an der unterschiedlichen Meßpunkteverteilung. Bei der hier vorliegenden Problemstellung liefert die monotone Titration die besseren Ergebnisse. Bei der verwendeten Auswertung der Titrationskurven ergibt eine gleichmäßige Verteilung der Meßpunkte über den gesamten Kurvenverlauf ein exakteres Bild. Die dynamische Titration eignet sich mehr für Äquivalenzpunktbestimmungen.

Die Meßergebnisse sind in den Tabellen 3.2. bis 3.7. aufgeführt. Die Literaturwerte in den Tabellen 6.11. bis 6.18. (siehe Kapitel 6., Seite 117). Ein Beispiel für die Auswertung einer monotonen Titration durch das Rechenprogramm TITR ist in Kapitel 8.5.3. auf Seite 201 aufgeführt.

Tabelle 2: Dissoziationskonstanten von Cyclopropancarbonsäuren

Nr.	c_a	pK_{sc1}	pK_{sc2}	pK_{sc3}	pK_{s1}	pK_{s2}	pK_{s3}
<u>5</u>	$0.024 \pm 1.3 \cdot 10^{-4}$	1.636 ± 0.028	5.361 ± 0.008	--	1.68	5.50	--
<u>6</u>	$0.025 \pm 2.4 \cdot 10^{-4}$	3.213 ± 0.046	6.283 ± 0.007	--	3.23	6.34	--
<u>7</u>	$0.025 \pm 2.1 \cdot 10^{-4}$	3.631 ± 0.038	5.118 ± 0.008	--	3.67	5.23	--
<u>25</u>	$0.025 \pm 1.6 \cdot 10^{-4}$	1.697 ± 0.012	4.125 ± 0.011	6.799	1.72	4.22	6.83
<u>26</u>	$0.025 \pm 2.3 \cdot 10^{-4}$	1.834 ± 0.017	4.324 ± 0.006	-- ¹⁾	1.85	4.36	--
<u>27</u>	$0.026 \pm 2.0 \cdot 10^{-4}$	2.631 ± 0.028	4.036 ± 0.009	6.482	2.66	4.17	6.53

¹⁾ Der dritte pK_{sc} -Wert liegt oberhalb von 7 und kann mit der verwendeten Methode nicht mit ausreichender Genauigkeit ermittelt werden.

Tabelle 3: Dissoziationskonstanten alicyclischer Monocarbonsäuren

Nummer	c_a	pK_{sc}	pK_s
<u>1</u>	$0.023 \pm 3.7 \cdot 10^{-4}$	4.713 ± 0.005	4.73
<u>2</u>	$0.026 \pm 1.3 \cdot 10^{-4}$	4.734 ± 0.004	4.76
<u>3</u>	$0.018 \pm 2.5 \cdot 10^{-4}$	4.826 ± 0.004	4.85
<u>4</u>	$0.002 \pm 1.4 \cdot 10^{-4}$	4.798 ± 0.003	$4.82^{2)}$

2) Aufgrund der sehr geringen Löslichkeit von Cyclohexancarbonsäure wurden 0.002 Mol/l eingewogen und titriert.

Tabelle 4: Dissoziationskonstanten aliphatischer Monocarbonsäuren

Nummer	c_a	pK_{sc}	pK_s
<u>75</u>	$0.024 \pm 1.8 \cdot 10^{-4}$	3.692 ± 0.004	3.72
<u>76</u>	$0.025 \pm 3.2 \cdot 10^{-4}$	4.765 ± 0.001	4.79
<u>77</u>	$0.024 \pm 2.0 \cdot 10^{-4}$	4.733 ± 0.007	4.78
<u>78</u>	$0.024 \pm 4.6 \cdot 10^{-3}$	4.761 ± 0.004	4.79
<u>79</u>	$0.026 \pm 1.8 \cdot 10^{-3}$	4.699 ± 0.008	4.73
<u>80</u>	$0.025 \pm 2.0 \cdot 10^{-4}$	4.728 ± 0.002	4.76
<u>81</u>	$0.025 \pm 6.1 \cdot 10^{-4}$	4.651 ± 0.008	4.69
<u>84</u>	$0.025 \pm 1.8 \cdot 10^{-3}$	4.763 ± 0.003	4.79
<u>85</u>	$0.023 \pm 6.4 \cdot 10^{-4}$	4.728 ± 0.005	4.76

Tabelle 5: Dissoziationskonstanten aliphatischer Dicarbonsäuren

Nr.	c_a	pK_{sc1}	pK_{sc2}	pK_{s1}	pK_{s2}
<u>90</u>	$0.025 \pm 1.6 \cdot 10^{-3}$	1.230 ± 0.015	4.167 ± 0.018	1.31	4.39
<u>91</u>	$0.025 \pm 4.1 \cdot 10^{-4}$	2.831 ± 0.013	5.486 ± 0.025	2.86	5.56
<u>92</u>	$0.024 \pm 3.7 \cdot 10^{-3}$	4.026 ± 0.023	5.416 ± 0.029	4.07	5.53
<u>94</u>	$0.024 \pm 8.4 \cdot 10^{-3}$	4.301 ± 0.011	5.318 ± 0.013	4.32	5.39
<u>98</u>	$0.025 \pm 6.1 \cdot 10^{-4}$	4.268 ± 0.027	5.243 ± 0.009	4.29	5.32

Tabelle 6: Dissoziationskonstanten cyclopropananaloger ungesättigter Carbonsäuren

Nr.	c_a	pK_{sc1}	pK_{sc2}	pK_{s1}	pK_{s2}
<u>53</u>	$0.025 \pm 1.7 \cdot 10^{-3}$	4.143 ± 0.042	---	4.16	--
<u>55</u>	$0.025 \pm 4.8 \cdot 10^{-4}$	1.875 ± 0.014	6.041 ± 0.026	1.92	6.16
<u>56</u>	$0.026 \pm 5.6 \cdot 10^{-3}$	3.025 ± 0.004	4.284 ± 0.008	3.06	4.38

Tabelle 7: Dissoziationskonstanten aliphatischer Tricarbon-säuren

Nr.	c_a	pK_{sc1} pK_{s1}	pK_{sc2} pK_{s2}	pK_{sc3} pK_{s3}
<u>108a</u>	$0.054 \pm 9.0 \cdot 10^{-5}$	3.188 ± 0.008	4.651 ± 0.005	6.141 ± 0.026
		3.22	4.75	6.26

3.3.4. Diskussion der pKs-Werte

Die in den Tabelle angegebenen Streuungen geben die Standardabweichungen der Messungen wieder. In diese gehen die apparativ bedingten, systematischen Fehler mit ein. So beträgt der Fehler der Substanzeinwaage ± 1 mg. Das Volumen kann mit einer Genauigkeit von ± 5 μ l zugegeben werden. Der pH-Wert kann mit einer relativen Genauigkeit von ± 0.001 pH-Einheiten bestimmt werden.

Durch die jeweilige Optimierung bei der Auswertung der Meßkurven während der pKsc-Wert-Berechnung tritt eine Fehlerkompensation ein, so daß die Genauigkeit der pKsc-Werte als gut angesehen werden kann. Eine Bestimmung der thermodynamischen pKsc-Werte durch Extrapolation auf $c = 0$ wurde nicht vorgenommen. Die ermittelten konzentrationsabhängigen pKsc-Werte wurden auf aktivitätsbezogene pKs-Werte umgerechnet. Da von verschiedenen Autoren unterschiedliche Näherungsverfahren für den Aktivitätskoeffizienten angewendet wurden, ergibt sich eine mittlere Abweichung der gemessenen Werte von ± 0.04 pH-Einheiten zu den Werten aus der Literatur. Im Einzelfall können Abweichungen bis zu 0.16 pH-Einheiten auftreten. Dies ergibt sich sicherlich auch durch die unterschiedlichen Bestimmungsmethoden. Der Fehler in der Optimierung sowohl nach pH als auch nach V beträgt 0.003 - 0.007 pH-Einheiten. Unter Einbeziehung von c_a in die Optimierung ergibt sich eine mittlere Abweichung von ± 0.015 pH-Einheiten. Diese Abweichung wird im Einzelfall überschritten.

4. Berechnung der Energien (Bildungsenthalpie, Gesamtenergie)

In den letzten Jahren hat die Publikation von Ergebnissen semiempirischer Rechnungen laufend zugenommen. Dies ist zum Teil dadurch bedingt, daß zur Parametrisierung der Rechenprogramme eine Vielzahl von Molekülen berechnet wurden. Zum großen Teil aber auch durch die Anwendung fertiger Programme auf spezielle Problemstellungen. So wurden über die in dieser Arbeit behandelte Dissoziation von Carbonsäuren bereits Ergebnisse von Hückel-Rechnungen verschiedener Monocarbonsäuren veröffentlicht ¹⁾. Die Anwendung anderer Näherungsverfahren auf diese Problemstellung ist nicht bekannt.

4.1. Aufstellung der berechneten Moleküle

Ausgehend von den synthetisierten Cyclopropanverbindungen wurden für die entsprechenden Vier-, Fünf- und Sechsringe die Mono-, Di- und Tricarbonsäuren berechnet. Dabei wurden alle möglichen Strukturisomeren berücksichtigt, unabhängig davon, ob entsprechende pKs-Werte bekannt waren.

Im Vergleich zu den cyclischen Verbindungen wurden die entsprechenden aliphatischen Verbindungen berechnet. Auch hier wurden unabhängig von bekannten pKs-Werten sämtliche Strukturisomere der Mono-, Di- und Tricarbonsäuren berechnet. Ebenfalls zum Vergleich wurden mit den dem Cyclopropan analogen ungesättigten Verbindungen Berechnungen durchgeführt.

Aufgrund der Publikationen der pKs-Werte einiger substituierter Monocarbonsäuren von Y. Kusuyama ²⁾, wurden diese Verbindungen in die Rechnungen mit einbezogen. Andere substituierte Verbindungen konnten in dieser Arbeit nicht mehr berücksichtigt werden.

Zur Vereinfachung wurden alle berechneten Verbindungen fortlaufend numeriert. Die im Syntheseteil (Kapitel 3.) beschriebenen Verbindungen wurden ebenfalls nach diesem Schema numeriert.

In den Tabellen des Substanzenschlüssels (Kapitel 6.1., Seite 95) ist jeweils der IUPAC-Name und, soweit bekannt, der Trivialname der Verbindung angegeben.

Es ergeben sich damit folgende Substanzgruppen:

- I. Alicyclische und aliphatische Grundkörper (Tabelle 6.1.)
Substanzen Nr. I - X
- II. Alicyclische Monocarbonsäuren (Tabelle 6.2.)
Substanzen Nr. 1 - 4
- III. Alicyclische Dicarbonsäuren (Tabelle 6.3.)
Substanzen Nr. 5 - 24
- IV. Alicyclische Tricarbonsäuren (Tabelle 6.4.)
Substanzen Nr. 25 - 49
- V. Alicyclische Tetracarbonsäuren (Tabelle 6.5.)
Substanzen Nr. 50 - 52
- VI. Cyclopropananalogue ungesättigte Carbonsäuren (Tabelle 6.6.)
Substanzen Nr. 53 - 58
- VII. Substituierte Cyclopropanmonocarbonsäuren (Tabelle 6.7.)
Substanzen Nr. 59 - 74
- VIII. Aliphatische Monocarbonsäuren (Tabelle 6.8.)
Substanzen Nr. 75 - 89
- IX. Aliphatische Dicarbonsäuren (Tabelle 6.9.)
Substanzen Nr. 90 - 106
- X. Aliphatische Tricarbonsäuren (Tabelle 6.10.)
Substanzen Nr. 107 - 118

4.2. Durchführung der Rechnungen

Zum Erreichen vernünftiger Rechenergebnisse spielen die Eingabedaten für die semiempirischen Rechenverfahren eine entscheidende Rolle. In den hier verwendeten Verfahren MINDO/3, MNDO, CNDO/2 und INDO erfolgt die Eingabe über Geometriedaten: in der Regel als karthesische Koordinaten.

Diese werden aus Bindungsabstand, Bindungswinkel und Diederwinkel berechnet. In den verwendeten Programmen sind den eigent-

lichen Berechnungen Koordinatenprogramme vorgeschaltet. Man bezeichnet diese Eingabedaten auch als "Internal"-Koordinaten. Am sinnvollsten wäre es, kristallographische Daten als "Internal"-Koordinaten zu verwenden. Dazu wurde die im Augenblick umfangreichste Datenbank für kristallographische Daten "Camcrys" nach den erforderlichen alicyclischen und aliphatischen Carbonsäuren abgefragt ³⁾. Es waren aber lediglich für folgende Moleküle Daten vorhanden:

Cyclopropan-1,1-dicarbonsäure (5)⁴⁾, trans-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure (7)⁵⁾, cis-Cyclobutan-1,2-dicarbonsäure (9)⁶⁾, trans-Cyclobutan-1,2-dicarbonsäure (10)⁷⁾, cis-Cyclobutan-1,3-dicarbonsäure (11)⁸⁾, trans-Cyclobutan-1,3-dicarbonsäure (12)⁹⁾, Cyclopentan-1,1-dicarbonsäure (13)¹⁰⁾.

Buttersäure (78)¹¹⁾, n-Valeriansäure (80)¹²⁾, Pivalinsäure (82)¹³⁾, Glutarsäure (94)¹⁴⁾, Dimethylmalonsäure (95)¹⁵⁾, Methylbernsteinsäure (97)¹⁶⁾, Adipinsäure (98)¹⁷⁾, α,α -Dimethylbernsteinsäure (103)¹⁸⁾.

Um aber einheitliche Startbedingungen zu gewährleisten, wurde wegen der geringen Zahl vermessener Moleküle auf kristallographische Daten für die Eingabe verzichtet. Statt dessen wurden die im "Handbook of Chemistry" ¹⁹⁾ angegebenen standardisierten Daten verwendet.

Tabelle 1: Standarddaten der Eingabegeometrien

Bindung	Abstand ($\text{\AA}$)	Bindungswinkel $^\circ$
C-C-C	1.54	109.5
C-O-H	1.43; 0.96	110.0
C-C-H	1.54; 1.09	109.5
C=C-H	1.23; 1.09	120.0
O=C-OH	1.23; 1.36	120.0

Mit diesen Standardwerten wurden zuerst die Eingabedaten erstellt. Durch die im Programm integrierte Geometrieoptimierung nach dem DFP-Algorithmus (Davidon, Fletcher, Powell) ²⁰⁾ wurden die Eingaben solange variiert, bis eine Energieminimierung erreicht war. Die so für die Grundkörper erhaltenen Daten dienten als Grundlage für die Berechnung der gewünschten Carbonsäuren, indem aus Standarddaten entsprechend gebildete Carboxylgruppen substituiert wurden. Dann wurde erneut optimiert. Die Geometriedaten für die Grundkörper nach der Optimierung mit MINDO/3 sind in Tabelle 2. enthalten.

Tabelle 2: Geometriewerte nach Optimierung durch MINDO/3

Molekül	C-C (Å)	C-H (Å)	C-C-C °	C-C-H °
Standard	1.54	1.09	109.50	109.50
<u>I</u>	1.497	1.050	59.81/60.37	--
<u>II</u>	1.534	1.116	89.87	110.93
<u>III</u>	1.549	1.274	110.13	111.48
<u>IV</u>				
eben	1.544	1.121	114.25	110.33
Wanne	1.544	1.123	114.24	110.36
Sessel	1.544	1.122	114.23	110.38
<u>V</u>	--	1.043	--	--
<u>VI</u>	1.521	1.109	--	111.20
<u>VII</u>	1.538	1.110	112.16	109.77
<u>VIII</u>	1.540	1.111	112.79	109.61
<u>IX</u>	1.541	1.111	113.12	109.50
<u>X</u>	1.540	1.110	113.03	109.57

Für die Startgeometrie der aliphatischen Moleküle wurde die ekliptische Konformation gewählt, unter der Annahme, damit die energieärmste Form als Ausgangswert zu haben. Bei den alicyclischen Molekülen wurde für die ersten drei Glieder von einer

ebenen Konformation ausgegangen und optimiert. Für Cyclohexan (IV) wurden drei Startkonformationen gewählt: die ebene, die Wannen- und die Sesselform. Dabei ergab sich nach der Geometrieoptimierung für die ebene und die Sessel-Startgeometrie fast der gleiche Energiewert. Die Finalgeometrien aller drei Startstrukturen ergaben eine Sesselkonformation. Diese sind in Abbildung 4.1. dargestellt. Das Optimierungsprogramm führt tatsächlich zur energieärmeren Sesselform. Die Finalgeometrie der Sesselform wurde als Startgeometrie für die gewünschten Carbonsäuren gewählt.

Ein Vergleich der mit den verschiedenen Rechenverfahren erhaltenen Finalgeometrien für Cyclohexan (IV) ist in Tabelle 4.3. aufgeführt.

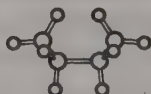
Tabelle 3: Geometriewerte nach Optimierung für Cyclohexan (IV)
(MINDO/3, MNDO, CNDO/2, INDO)

Verfahren		C-C (Å)	C-H (Å)	C-C-C $^{\circ}$	C-C-H $^{\circ}$
eben	MINDO/3	1.544	1.121	114.25	110.33
	MNDO	1.569	1.113	116.83	111.03
	CNDO/2	1.499	1.278	115.49	110.25
	INDO	1.502	1.305	115.40	110.35
Wanne	MINDO/3	1.544	1.123	114.24	110.36
	MNDO	1.539	1.124	114.38	110.36
	CNDO/2	1.499	1.127	115.44	110.35
	INDO	1.502	1.130	115.41	110.35
Sessel	MINDO/3	1.544	1.122	114.23	110.38
	MNDO	1.569	1.117	116.80	111.03
	CNDO/2	1.499	1.128	115.44	110.25
	INDO	1.501	1.135	115.39	110.28

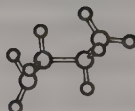
STARTGEOMETRIE VON CYCLOHEXAN



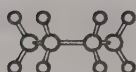
CYCLOHEXAN EBEN



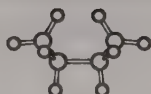
CYCLOHEXAN WANNE



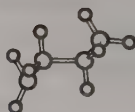
CYCLOHEXAN SESSEL



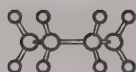
CYCLOHEXAN EBEN



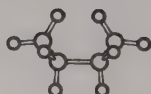
CYCLOHEXAN WANNE



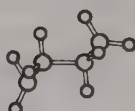
CYCLOHEXAN SESSEL



CYCLOHEXAN EBEN



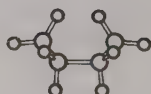
CYCLOHEXAN WANNE



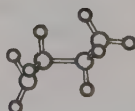
CYCLOHEXAN SESSEL



CYCLOHEXAN EBEN

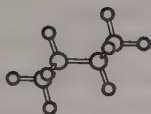


CYCLOHEXAN WANNE

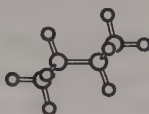


CYCLOHEXAN SESSEL

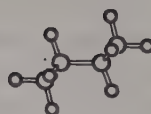
VERGLEICH FINALGEOMETRIE CYCLOHEXAN



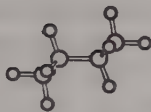
WINDO : CYCLOHEXAN EBEN



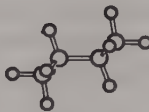
WINDO : CYCLOHEXAN WANNE



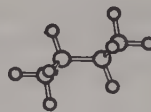
WINDO : CYCLOHEXAN SESSEL



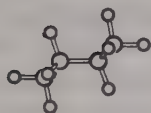
WINDO : CYCLOHEXAN EBEN



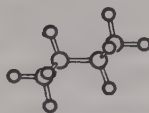
WINDO : CYCLOHEXAN WANNE



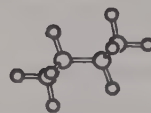
WINDO : CYCLOHEXAN SESSEL



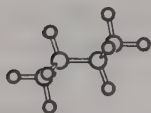
CINDO : CYCLOHEXAN EBEN



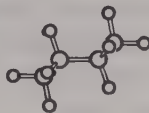
CINDO : CYCLOHEXAN WANNE



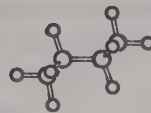
CINDO : CYCLOHEXAN SESSEL



IND0 : CYCLOHEXAN EBEN



IND0 : CYCLOHEXAN WANNE



IND0 : CYCLOHEXAN SESSEL

Abbildung 1: Vergleich der Finalgeometrien von Cyclohexan

4.3. Ergebnisse der Rechnungen

Die Rechnungen wurden nach den im Programm vorgesehenen Konvergenzkriterien des DFP-Algorithmus abgebrochen. Es wurden die Default-Werte benutzt. In der Regel brach die Rechnung mit "test of F and G satisfied" ab. Bei den größeren Molekülen war der Abbruch durch Konvergenz in F (Abweichung von der Energiefunktion) oder X (Abweichung der Geometrievariablen) bedingt, wenn keine Änderung in drei aufeinanderfolgenden Iterationscyclen eintrat; dies führte zur Meldung "further quenching not requested". Hier wurde eine Konvergenz in G (Abweichung von der Gradientennorm) nicht erreicht. Auch trat Konvergenzabbruch durch Erreichen der vorgegebenen Abweichung von F, gemessen durch alpha.p.g. (genauerer siehe Programm MNDO oder 8.17a)) mehrfach auf. Die so erhaltenen Bildungsenthalpien ΔH_f für die in den Tabellen 6.1. bis 6.10. aufgeführten Moleküle und ihre Anionen sind in den Tabellen 6.19. bis 6.29. enthalten.

In Einzelfällen konnte bei einigen Näherungsverfahren durch ungünstige Startgeometrie Selbstkonsistenz während des Iterationscyclen nicht erreicht werden ("unable to achieve self-consistance"). Hier wurde dann die optimierte Geometrie nach dem MINDO/3-Verfahren eingesetzt, und erneut die Rechnung im entsprechenden Näherungsverfahren durchgeführt. Die so erhaltenen Energien sind in den Tabellen mit * gekennzeichnet. Da die einzelnen Rechenverfahren zu sehr unterschiedlichen Finalgeometrien führen (siehe auch Tabelle 4.2.), weichen die so erhaltenen Energiewerte von direkt gewonnenen Werten ab. Sie sind zur Auswertung nur unter Vorbehalt verwendbar.

Für die Cyclohexan-Sesselform wurde der Einfluß der Stellung der Carboxylgruppe im Ring (axial/äquatorial) untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.4. aufgeführt. Die stabilste Konformation wurde für die Berechnung der weiteren Cyclohexan-carbonsäuren verwendet.

Tabelle 4: Konformationsanalyse für Cyclohexancarbonsäure (4)
 (die Nummern 1-12 der Säuren geben die möglichen
 12 Stellungen der Carboxylgruppe am Cyclohexanring an)
 Energiewerte nach MINDO/3

Energie	Säure 1	Säure 2	Säure 3	Säure 4
ΔH_f (kcal/Mol)	- 118.77	- 120.17	- 118.56	- 117.51
TE (eV)	-1689.79	-1689.85	-1689.78	-1689.74
Energie	Säure 5	Säure 6	Säure 7	Säure 8
ΔH_f (kcal/Mol)	- 117.60	- 118.48	- 118.57	- 118.54
TE (eV)	-1689.74	-1689.78	-1689.78	-1689.78
Energie	Säure 9	Säure 10	Säure 11	Säure 12
ΔH_f (kcal/Mol)	- 118.67	- 117.16	- 117.28	- 118.66
TE (eV)	-1689.79	-1689.72	-1689.73	-1689.79

Ein weiteres Problem stellt die Reihenfolge der Anionenbildung bei den Tricarbonsäuren dar. Für die Butan-1,2,3-tricarbonsäure (110) und die Butan-1,2,4-tricarbonsäure (111) wurde eine Variation aller möglichen Anionenbildungen durchgeführt. Die Rechenergebnisse sind in Tabelle 4.5. zusammengefaßt. Bei den übrigen Säuren wurden die Anionen in der durch die Geometrieaufstellung bedingten Reihenfolge der Carboxylgruppen gebildet. Waren an einem Kohlenstoffatom zwei Carboxylgruppen vorhanden, dann wurde das Monoanion aus einem dieser beiden Carboxylreste gebildet.

Tabelle 5: Variation der Anionenbildung
Bildungsenthalpien ΔH_f (kcal/Mol) nach MINDO/3

Nummer	Säure	Mono 1	Mono 2	Mono 3
<u>110</u>	-277.36	-294.64	-296.27	-292.27
<u>111</u>	-291.45	-305.76	-309.78	-306.21
Nummer	Dian 1	Dian 2	Dian 3	Trian
<u>110</u>	-240.82	-235.74	-235.74	-115.28
<u>111</u>	-259.01	-259.01	-269.23	-147.77

4.4. Diskussion der Rechenergebnisse

Beim Vergleich der Energiewerte (Bildungsenthalpie ΔH_f) nach dem MINDO/MNDO-Verfahren gegen das CNDO/INDO-Verfahren fällt sofort der unterschiedliche Betrag auf. Die Energiewerte bei CNDO/INDO sind um eine Zehnerpotenz höher. Das liegt daran, daß der semiempirische Mechanismus des MINDO/MNDO-Verfahrens zur Ermittlung der Molekülbildungsenthalpien der einzelnen Atome und deren Elektronenenergie (siehe Kapitel 8.) in dem verwendeten Rechenprogramm auch auf den CNDO/INDO-Formalismus übertragen wird. Die Bildungsenthalpien ΔH_f nach dem CNDO/INDO-Formalismus werden aber in speziellen Pople-Programmen durch andere Näherungen berechnet. Im verwendeten Rechenprogramm werden aufgrund der Programmstrukturen die experimentellen MINDO/MNDO-Werte auch zur Berechnung der Bildungsenthalpien nach CNDO/INDO verwendet. Damit ist ein Vergleich der Bildungsenthalpien der vier Rechenverfahren nur sehr eingeschränkt möglich.

Betrachtet man nun die MINDO/MNDO-Werte, so zeigt sich, daß die Monoanionen in der Regel einen höheren negativen Energiewert als die Neutalmoleküle haben. Die Energien von Di- und Trianionen liegen dagegen erheblich energetisch ungünstiger als

die der Neutramoleküle.

Bei den CNDO/INDO-Rechnungen werden die Bildungsenthalpien vom Neutramolekül zum Trianion immer größer (energetisch ungünstiger).

Für die Korrelation der Δ -Energiewerte mit den pKs-Werten werden daher die Gesamtenergien (total energy) verwendet. Obwohl auch hier die CNDO/INDO-Werte aufgrund der unterschiedlichen Näherungen 1.5 fach so groß sind wie die MINDO/MNDO-Werte, zeigen alle vier Rechenverfahren den gleichen Energieverlauf: Zunahme der Energie vom Neutramolekül zum Mehrfachanion. Die Werte für die Gesamtenergien sind in den Tabellen 6.30. bis 6.39. zusammengefaßt (siehe Seite 138).

4.5. Strukturanalyse: Energieverlauf bei Strukturisomeren

Interessant ist die Frage nach dem Energieverlauf bei unterschiedlicher Stellung von einer oder mehreren Säuregruppen bei Verbindungen gleicher Summenformel. Die Ergebnisse dieser Strukturanalyse sind in den Tabellen 6.40. bis 6.46. angegeben (siehe Seite 153).

Für die alicyclischen Monocarbonsäuren wurden die Abhängigkeit der Energie bei axialen oder äquatorialen Stellungen am Cyclohexan schon im Kapitel 4.3. behandelt. Für die alicyclischen Di- und Tricarbonsäuren wurde als Bezugssäure die Verbindung gewählt, bei der die Säuregruppen an einem Kohlenstoffatom (Dicarbonsäuren) und weitere am benachbarten Kohlenstoffatom (Tricarbonsäuren) stehen. Zwischen der Totalenergie dieser Säure und den Totalenergien der anderen möglichen Strukturisomeren wurde die Differenz gebildet.

Nach allen vier Rechenverfahren ist in der Regel diese Bezugssäure die energetisch ungünstigste Verbindung. Ausnahme bilden die CNDO-Werte für den Vier- und Fünfring, die für die cis-1,2-Verbindung den "höchsten" Energiewert ergeben. Für den Energie-

verlauf der cis-trans-Verbindungen ergibt sich kein einheitliches Profil, das eine Aussage über eine energetisch günstigere Anordnung zuläßt. Beim Dreiring hat für alle Rechenverfahren die cis-Form den "tiefsten" Energiewert. Bei den anderen Ringen ergeben sich Unterschiede durch die Stellung der zweiten Säuregruppe und durch das Rechenverfahren. So ist in der Regel für MINDO/MNDO bei den 1,2-Säuren die trans-Form am stabilsten; Ausnahme bildet beim Sechsring der MINDO-Wert für die 1,3-Säure. Für die Energien nach dem INDO-Verfahren ergibt sich ein genau umgekehrtes Bild. Hier ist jeweils die andere Form stabiler. Die CNDO-Werte zeigen zum Teil Übereinstimmung mit den INDO-Werten, zum Teil mit den anderen Rechenverfahren.

Der Energieverlauf für die alicyclischen Tricarbonsäuren ist weitaus komplizierter. Für den Dreiring konnte nach dem CNDO/INDO-Verfahren für die Bezugssäure kein Energiewert erhalten werden. Die MINDO-Rechnung ergibt die 1,1,2-Säure (25) als stabilstes Isomer. Nach der MNDO-Rechnung ist das cis-trans-Isomer (27) die stabilste Anordnung. Diese Ergebnisse für den Dreiring sind sehr kritisch zu betrachten, da bei der Durchführung der Rechnungen große Schwierigkeiten auftraten.

Für die anderen berechneten Ringe ist jeweils die als Bezugsverbindung verwendete 1,1,2-Säure die energetisch ungünstigste Struktur. Auch die anderen 1,1-Säuren liegen energetisch ungünstiger als die Verbindungen mit jeweils einer Säuregruppe pro C-Atom. Ausnahmen treten auch hier wieder für CNDO/INDO-Rechnungen auf, bei denen auch die 1,1-Säure die energetisch günstigste Struktur sein kann. Beim Vierring ergibt sich für MINDO/MNDO die trans-cis-Anordnung (32) als stabilste Struktur; Bei CNDO/INDO hat die cis-cis-Anordnung (30) den tiefsten Energiewert. Nach allen vier Rechenverfahren ist die cis-trans-Anordnung (31) bei den verteilten Säuregruppen die energiereichste Verbindung.

Bei Fünf- und Sechsring treten im Vergleich der einzelnen Rechenverfahren sehr große Schwankungen auf. Auch kommen hier

eine größere Zahl von Stellungsisomeren vor. Zusammenfassend kann aber auch hier gesagt werden, daß die trans-cis-Anordnung in der Regel die energetisch stabilste Struktur darstellt. Für einen genauen Vergleich siehe Tabelle 6.41., Seite 154.

Die zum Vergleich mit dem Dreiring berechneten ungesättigten Verbindungen zeigen einen vom Rechenverfahren abhängigen Energieverlauf. So ergibt sich nach MINDO/MNDO die trans-Verbindung (56) als die Struktur mit dem höchsten Energiewert. Für CNDO/INDO erhält man die 1,1-Verbindung (54) als ungünstigste Struktur. Die cis-Verbindung (55) ist nach allen Verfahren energetisch am günstigsten. Bei den ungesättigten Verbindungen werden jedoch vergleichsweise geringe Energiedifferenzen beobachtet.

Im Vergleich der aliphatischen Verbindungen wurde als Bezugssäure im Gegensatz zu den alicyclischen Verbindungen eine andere Struktur genommen. Für die Monocarbonsäuren wurde die geradkettige Verbindung gewählt. Für die Dicarbonsäuren jeweils die Verbindungen, bei denen die beiden Säuregruppen am weitesten auseinanderstehen. Die 1,2,3-Säure wurde für die Tricarbonsäuren als Bezugsverbindung verwendet.

Bei den aliphatischen Monocarbonsäuren ist die geradkettige Verbindung in der Regel am stabilsten. Ausnahmen treten auch hier wieder bei CNDO/INDO-Rechnungen auf; zum Beispiel ist nach diesen Rechnungen die Isobuttersäure (79) die stabilste Verbindung. Allgemein haben stärker verzweigte Verbindungen einen höheren Energiewert. So hat zum Beispiel die Pivalinsäure (82) unter den vier möglichen Strukturisomeren der C-5-Verbindungen den höchsten Energiewert. Bei den C-6-Verbindungen ist die am wenigsten stabile Verbindung die Dimethylethylelessigsäure (88).

Bei den Dicarbonsäuren ist für die MINDO/MNDO-Rechnungen die Bezugssäure die stabilste Struktur. Ausnahmen treten bei den MNDO-Rechnungen für die Methylmalonsäure (93) und die α -Methylglutarsäure (99) auf; hier ist die verzweigte Struktur die

stabilere. Die energiereichste Verbindung ist hier jeweils die an einem C-Atom am stärksten verzweigte Verbindung. (zum Beispiel die α,α -Dimethylbernsteinsäure (103)). Bei den CNDO/INDO-Rechnungen treten wieder große Schwankungen sowohl gegeneinander als auch zu den anderen Verfahren auf. Hier ist keine eindeutige Stabilitätsrichtung anzugeben.

Bei den Tricarbonsäuren treten zwischen allen vier Rechenverfahren Abweichungen auf. Hier scheinen die MNDO-Rechnungen die sinnvollsten Ergebnisse zu liefern. So ergeben nach den anderen Rechenverfahren doppelt substituierte C-Atome die stabilste Struktur. Nach dem MNDO-Verfahren ist Propan-1,2,3- bzw. Butan-1,2,4-tricarbonsäure (108 bzw. 111) die stabilste Anordnung, was auch sinnvoll erscheint. Nicht zu verstehen ist die Butan-1,1,4-tricarbonsäure (114) als zweitstabilste Anordnung. Alle anderen Säuren mit doppelt substituiertem C-Atom sind wesentlich energiereicher.

Alle Ergebnisse sind jedoch äußerst kritisch zu bewerten. Die Tricarbonsäuren stellen schon so komplexe Strukturen dar, daß die Grenze einer sinnvollen Anwendung der verwendeten Geometrieoptimierung erreicht zu sein scheint. Die erhaltenen optimierten Geometrien liegen weit von sinnvollen Geometrien entfernt.

5. Korrelation der pKs-Werte mit den Rechenergebnissen

Wenn die im Kapitel 2.3. gemachten Voraussetzungen richtig sind, sollte eine graphische Darstellung der pKs-Werte über berechnete Energien eine Gerade ergeben. Das trifft aber nur dann zu, wenn man Säuren "ähnlicher" Konstitution vergleicht. Das Hauptproblem liegt also darin, ob die gemessenen und berechneten Säuren gemeinsame Strukturmerkmale aufweisen.

5.1. Vergleich von Struktur und pKs-Werten

Bevor eine Korrelation zwischen Energiewerten und pKs-Werten durchgeführt wird, erscheint es sinnvoll festzustellen, ob ein Zusammenhang der im Substanzenschlüssel aufgeführten Verbindungen in Bezug auf Struktur und pKs-Werte besteht. Hierzu wurden als Strukturmerkmale für die alicyclischen Carbonsäuren die wachsende Ringgröße ($\triangle$ $\square$ $\hexagon$) und bei den aliphatischen Säuren die wachsende Zahl der linearen Kohlenstoffatome (C = 0, 1, 2, 3, 4) an denen sich die Säuregruppe befindet gewählt. Diese Strukturmerkmale wurden mit den pKs-Werten der Monocarbonsäuren verglichen. Weiterhin wurden die pKs1- und pKs2-Werte der entsprechenden Dicarbonsäuren verglichen, um den Einfluß der Stellung der zweiten Säuregruppe festzustellen. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 5.1. bis 5.7. aufgeführt. Die graphische Darstellung der Ergebnisse wurde so gewählt, daß ein direkter Vergleich der cyclischen mit den entsprechenden geradkettigen Verbindungen möglich ist.

Die Monocarbonsäuren zeigen bei beiden Verbindungsklassen ein einheitliches Bild. Die pKs-Werte schwanken zwischen 4.73 und 4.87. Bei den Dicarbonsäuren ergibt sich ein komplizierteres Bild. Der Einfluß der zweiten Säuregruppe führt zur erwarteten Aktivitätssteigerung (kleinerer pKs-Wert der Verbindungen). Hierin unterscheiden sich die Cyclen nicht von den Aliphaten. Je geringer die Anzahl der Kohlenstoffatome zwischen den Säuregruppen und je geringer die Zahl weiterer Kohlenstoffatome ist, desto kleiner ist der pKs1-Wert. So ist die Aciditätssteige-

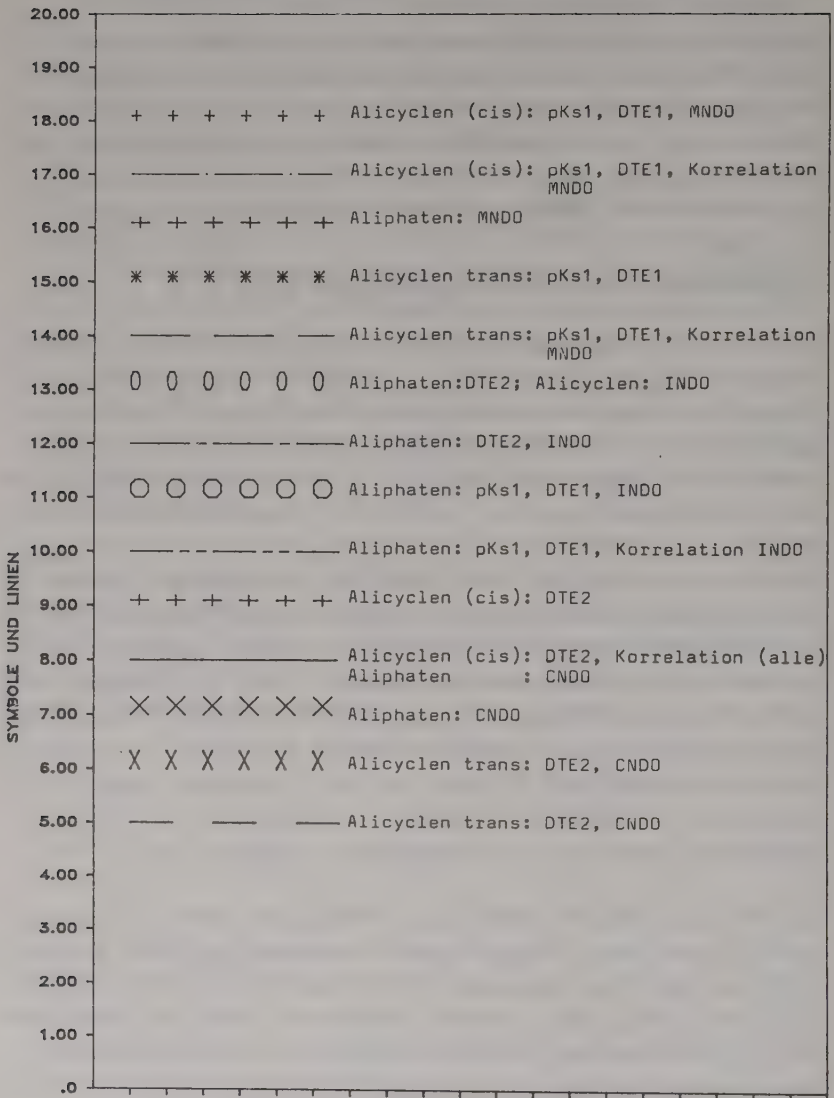


Abbildung D: Verwendete Symbole und Linien

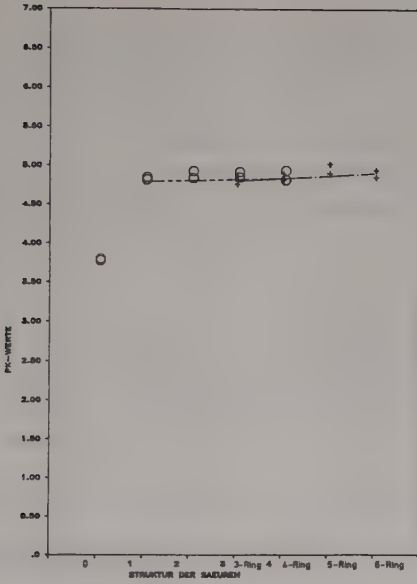


ABB. 5.1 : PKs1-WERTE DER MONOCARBONSAEUREN

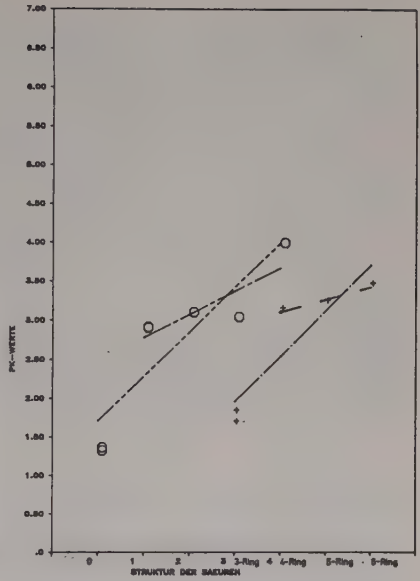


ABB. 5.2 : PKs1-WERTE DER 1,1-DICARBONSAEUREN

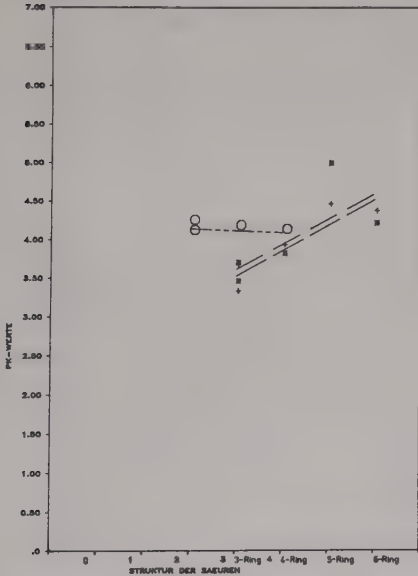


ABB. 5.3 : PKs1-WERTE DER 1,2-DICARBONSAEUREN

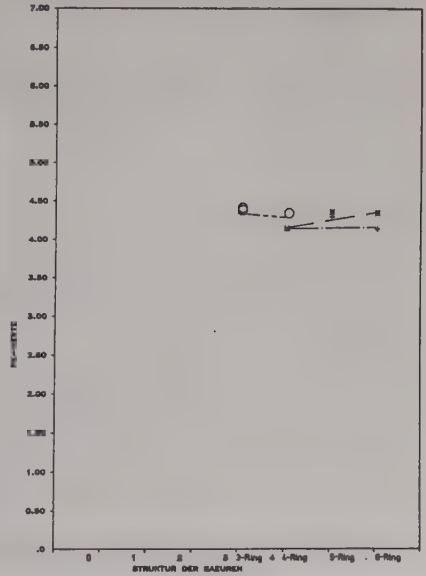
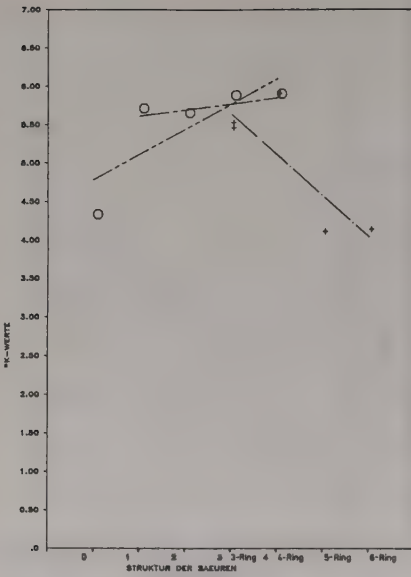
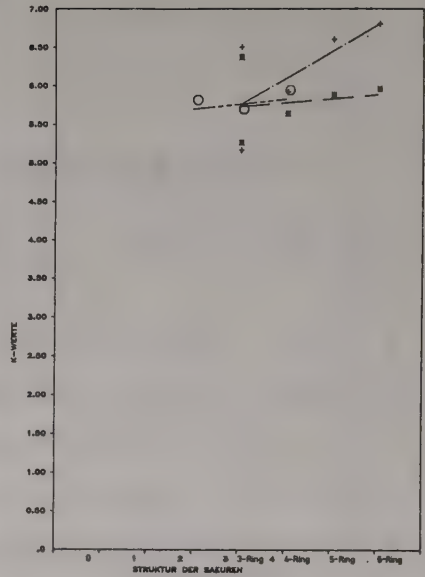
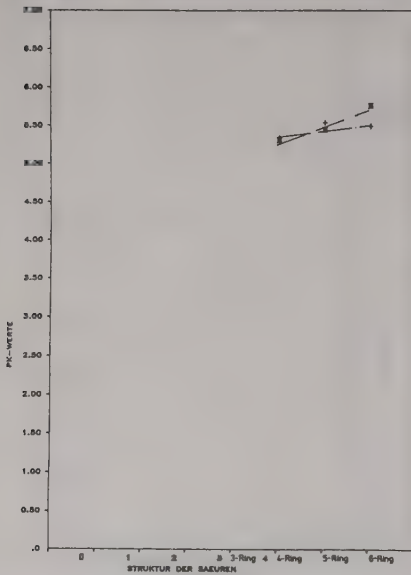


ABB. 5.4 : PKs1-WERTE DER 1,3-DICARBONSAEUREN

Abbildungen 1 - 4: Vergleich von pKs1-Werten und Struktur
für Mono- und Dicarbonsäuren

ABB. 5.5 : PK₂-WERTE DER 1,1-DICARBONSAEURENABB. 5.6 : PK₂-WERTE DER 1,2-DICARBONSAEURENABB. 5.7 : PK₂-WERTE DER 1,3-DICARBONSAEUREN

Abbildungen 5 - 7: Vergleich von pK₂-Werten und Struktur für Dicarbonsäuren

rung bei den 1,1-Dicarbonsäuren beträchtlich. Hierbei ändern sich die Cyclopropanwerte bei allen Dicarbonsäuren überproportional und können daher mit den Werten der anderen Säuren nicht verglichen werden. Dies liegt wahrscheinlich an der extrem gespannten Struktur des Dreiringes. Auch die Strukturen mit der Kettenlänge $C = 0$ der aliphatischen Reihe fallen wertemäßig heraus. Sie wurden auch nur der Vollständigkeit halber aufgeführt.

Vergleicht man die pK_{s1} -Werte der 1,1-Säuren, so ergibt sich entsprechend der vorher gemachten Aussage mit steigender Kohlenstoffatomzahl ein größerer Wert. Eine Ausnahme bildet die Ethylmalonsäure (96).

Bei den 1,2-Säuren tritt eine weit geringere Aciditätssteigerung auf. Dadurch bedingt, fallen Meßungenauigkeiten weit mehr ins Gewicht. Es ist nicht klar zu erkennen, welche Werte durch einen strukturellen Verlauf gegeben sind und welche Werte Ausreißer darstellen. Die Anzahl der in den einzelnen Gruppen zusammengefaßten Säuren ist dazu zu gering. Auch ist nicht klar zu sagen, ob cis- oder trans-Säuren größere pK_s -Werte haben. Für die pK_{s2} -Werte ergibt sich ein ähnlich inhomogenes Bild.

Schon der Vergleich der pK_s -Werte ergibt, daß sich für die Monocarbonsäuren ein einheitlicher Verlauf darstellt. Die Dicarbonsäuren dagegen scheinen für jede Verbindung spezielle Solvationseffekte zu besitzen, sodaß eine generelle Aussage über den Dissoziationsverlauf von ähnlich strukturierten Säuren aufgrund der geringen Anzahl von Daten in dieser Arbeit nicht sinnvoll erscheint. Da von den Tricarbonsäuren zur Zeit zu wenige pK_s -Werte bekannt sind (siehe Tabelle 6.13. und 6.18., Seite 118), wird in dieser Arbeit keine Korrelation mit ihnen durchgeführt.

5.2. Vergleich von Struktur und Gesamtenergiewerten (TE)

Analog zu den pKs-Werten wurde ein Vergleich von Struktur und den Differenzen der berechneten Energien von Säure und Monoanion (ΔTE_1) und Monoanion und Dianion (ΔTE_2) durchgeführt. Betrachtet man die so erhaltenen graphischen Darstellungen (Abbildungen 5.9. bis 5.24.), so ist ein direkter Vergleich mit den für die pKs-Werte erstellten Abbildungen nicht ohne weiteres möglich. Schon auf den ersten Blick sieht man, daß ein beliebig ausgewählter pKs-Wert nicht einem bestimmten ΔTE -Wert entspricht. Damit entfällt aber auch jede Möglichkeit einer Eichung und einer maßstabsgleichen Darstellung.

Betrachtet man nun die verschiedenen Rechenverfahren, so ergibt sich für die ΔTE_1 -Werte der Monocarbonsäuren folgendes Bild: im Gegensatz zu den pKs-Werten erhält man bei MINDO/MNDO für eine mögliche Gerade eine negative Steigung. Die MNDO-Werte für die Aliphaten zeigen eine große Streuung. Die CNDO/INDO-Werte zeigen einen ähnlichen Kurvenverlauf wie die pKs-Werte.

Für die 1,1-Dicarbonsäuren ergibt sich ein vom Rechenverfahren abhängiges Bild. Bei den Aliphaten zeigen die Ergebnisse für MINDO/MNDO einen gleichen Kurvenverlauf, der sich mit dem der pKs-Werte vergleichen läßt. Heraus fällt der Wert für die Ethylmalonsäure (96) bei MNDO. Der Kurvenverlauf für die cyclischen Verbindungen ist bei beiden Rechenverfahren identisch, läßt sich aber überhaupt nicht mit den pKs-Werten vergleichen. Auch die CNDO/INDO-Werte entsprechen sich. Hier zeigen die Aliphaten einen reziproken Kurvenverlauf, wobei jeweils der Wert für die erste Verbindung herausfällt. Die Ergebnisse der Alicyclen lassen sich genauso schwer vergleichen wie die Ergebnisse von MINDO/MNDO, obwohl hier der Werteverlauf genau umgekehrt ist.

Bei den 1,2-Dicarbonsäuren zeigen die Aliphaten bei allen vier Rechenverfahren einen ähnlichen Kurvenverlauf. Die Werte liegen mit Ausnahme der zweiten Verbindung bei CNDO/INDO auf einer

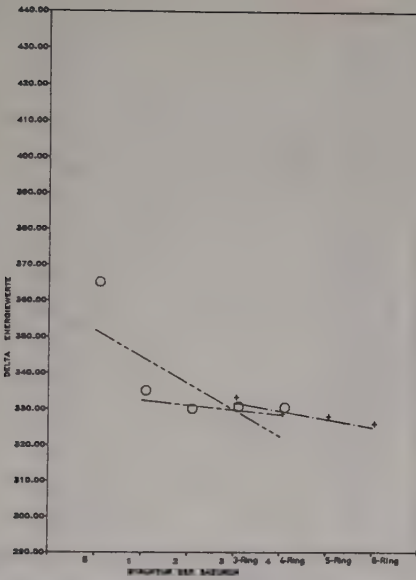


ABB. 5.9 : DTE1-WERTE DER MONOCARBONSAEUREN MINDO

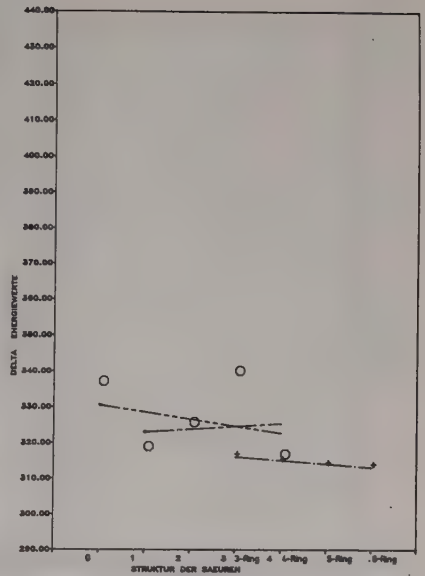


ABB. 5.10: DTE1-WERTE DER MONOCARBONSAEUREN MINDO

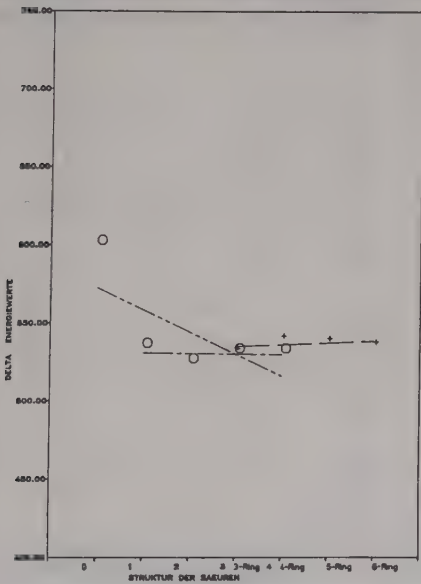


ABB. 5.11: DTE1-WERTE DER MONOCARBONSAEUREN CNDO

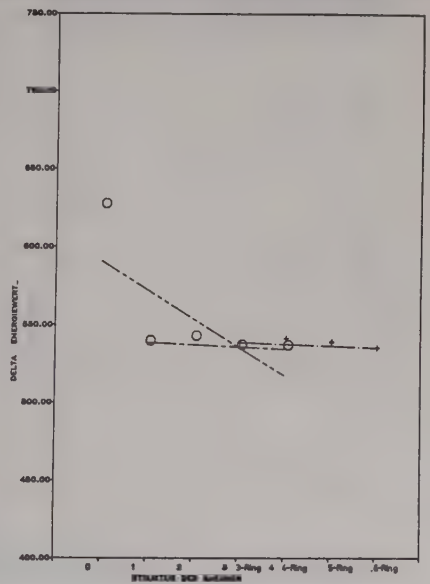


ABB. 5.12: DTE1-WERTE DER MONOCARBONSAEUREN INDO

Abbildungen 9 - 12: Vergleich von DTE1-Werten und Struktur
für Monocarbonsäuren

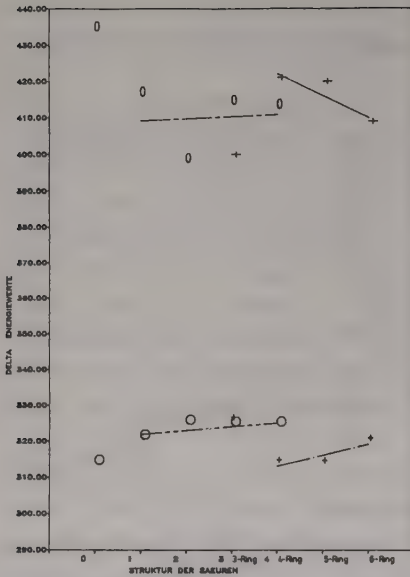


ABB. 5.13: DTE-WERTE DER 1,1-DICARBONSÄUREN MINDO

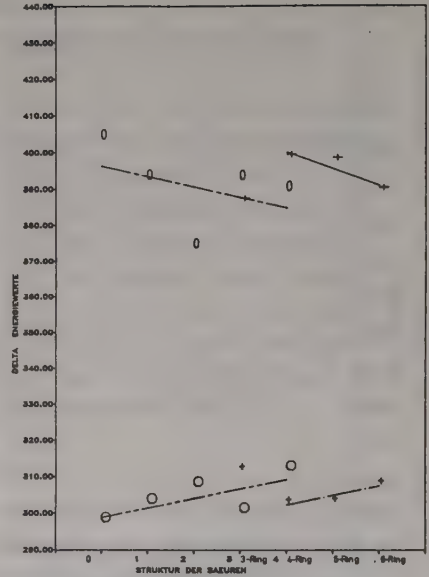


ABB. 5.14: DT-WERTE DER 1,1-DICARBONSÄUREN MINDO

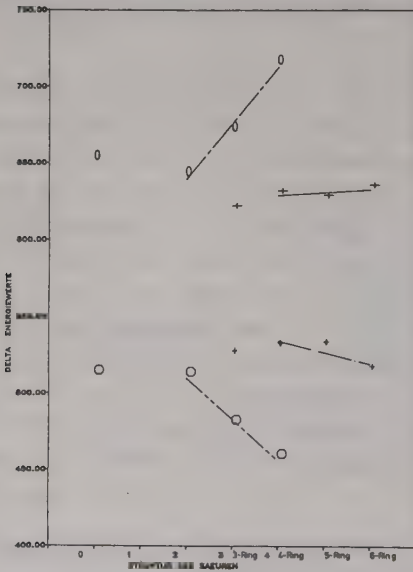


ABB. 5.15: DTE-WERTE DER 1,1-DICARBONSÄUREN CNDO

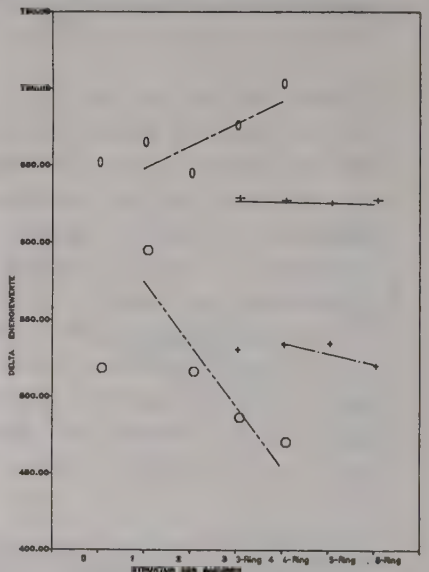


ABB. 5.16: DTE-WERTE DER 1,1-DICARBONSÄUREN INDO

Abbildungen 13 - 16: Vergleich von DTE1- und DTE2-Werten und Struktur für 1,1-Dicarbonsäuren

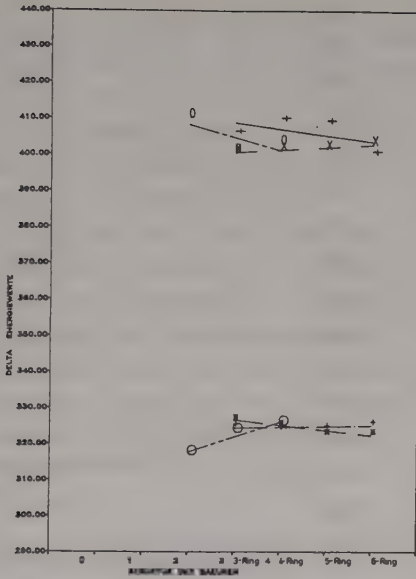


ABB. 5.17: DTE-WERTE DER 1,2-DICARBONSAEUREN MINDO

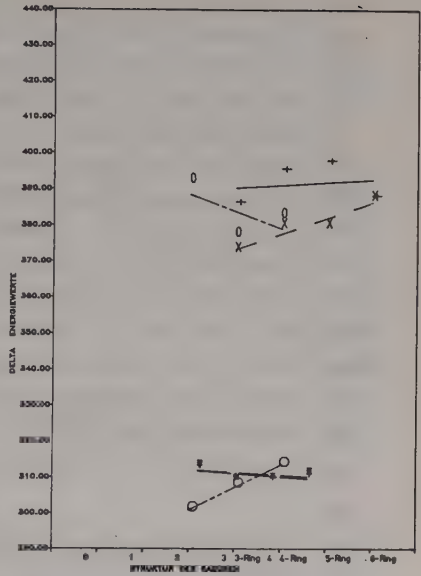


ABB. 5.18: DTE-WERTE DER 1,2-DICARBONSAEUREN MINDO

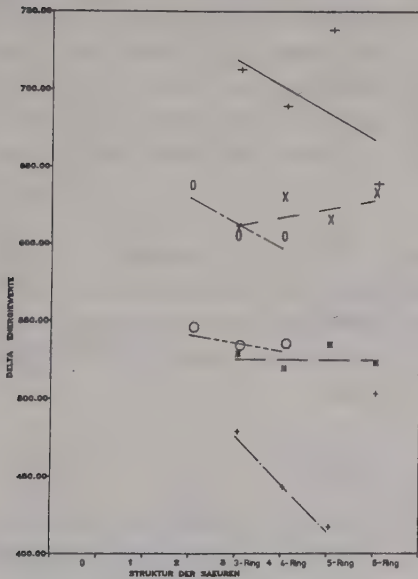


ABB. 5.19: DTE1-WERTE DER 1,2-DICARBONSAEUREN CNDO

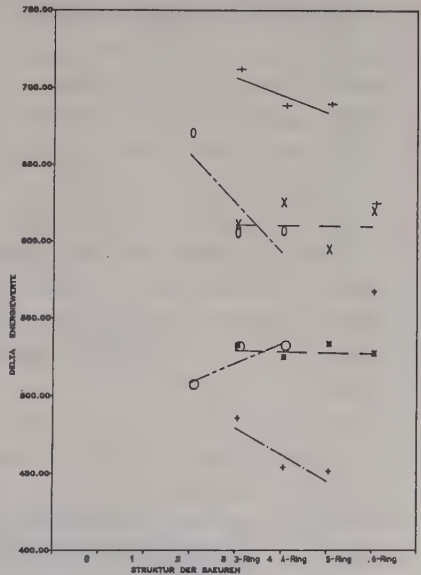


ABB. 5.20: DTE-WERTE DER 1,2-DICARBONSAEUREN INDO

Abbildungen 17 - 20: Vergleich von DTE1- und DTE2-Werten und Struktur für 1,2-Dicarbonsäuren

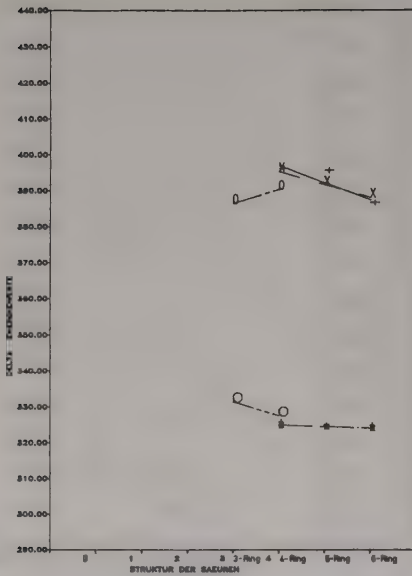


ABB. 5.21: DTE-WERTE DER 1,3-DICARBONSAEUREN MINDO

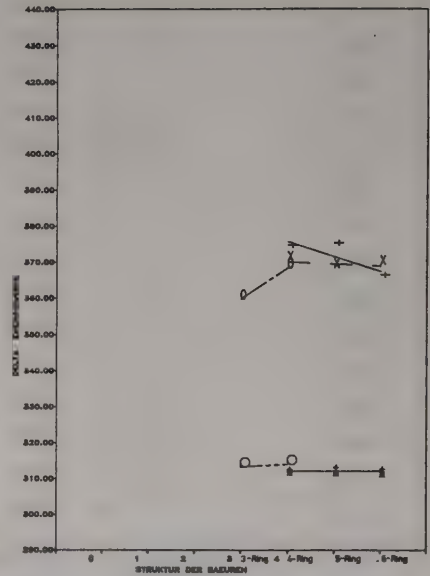


ABB. 5.22: DTE-WERTE DER 1,3-DICARBONSAEUREN MNDO

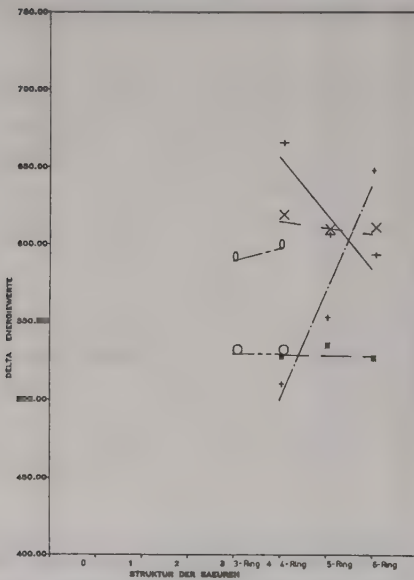


ABB. 5.23: DTE-WERTE DER 1,3-DICARBONSAEUREN CNDO

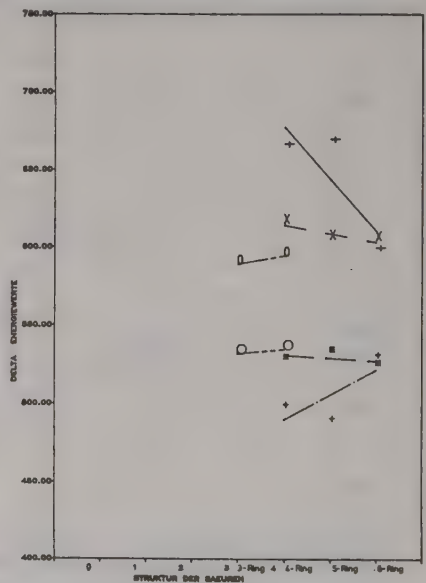


ABB. 5.24: DTE-WERTE DER 1,3-DICARBONSAEUREN INDO

Abbildungen 21 - 24: Vergleich von DTE1- und DTE2-Werten und Struktur für 1,3-Dicarbonsäuren

Geraden, zeigen aber einen reziproken Verlauf gegenüber den pK_s -Werten. Für die Alicyclen müssen wieder cis-trans-Isomeren berücksichtigt werden. Zwischen den Ergebnissen der einzelnen Rechenverfahren treten wieder große Schwankungen auf. Bei MINDO entspricht der Werteverlauf etwa dem der pK_s -Werte für die cis-Verbindungen. Die trans-Verbindungen zeigen ein vollkommen entgegengesetztes Ergebnis. Aber auch hier ist es schwer, aufgrund der geringen Datenmenge, einen eindeutigen Verlauf der wahrscheinlichsten Geraden anzugeben. Für MNDO entsprechen die Rechenergebnisse für die cis- und die trans-Verbindungen den pK_s -Werten unter der Voraussetzung, daß die Werte für den Dreiring nicht berücksichtigt werden. Bei CNDO/INDO weichen die Ergebnisse für cis- und trans-Verbindungen weit voneinander ab und es ist kein Vergleich mit den pK_s -Werten möglich.

Bei den 1,3-Dicarbonsäuren ist die Anzahl der Wertepaare so gering, daß ein sinnvoller Vergleich nicht mehr möglich ist. Doch auch hier liegen die Werte für MINDO/MNDO ähnlich wie die pK_s -Werte. Die trans-Werte sind in der Regel etwas geringer. Für CNDO/INDO ergibt sich für die cis-Verbindungen wieder ein vollkommen abweichendes Ergebnis. Die trans-Verbindungen sind bei beiden Rechenverfahren gleich und mit den pK_s -Werten vergleichbar.

Für die ΔTE_2 -Werte ist ein Vergleich noch schwieriger, da schon die pK_{s2} -Werte großen Schwankungen unterliegen. Die Rechenergebnisse sind jedoch, ähnlich wie bei den ΔTE_1 -Werten, mit den entsprechenden pK_{s2} -Werten vergleichbar.

Abschließend ist festzustellen, daß für einige Verbindungsklassen eine gute, für einige eine reziproke und für einige eine schlechte Übereinstimmung der Rechenwerte und der pK_s -Werte in Abhängigkeit von der Struktur auftritt. Diese Übereinstimmung ist von Rechenverfahren zu Rechenverfahren verschieden. Der Einfluß des Zweitsubstituenten aufgrund seiner Stellung ist

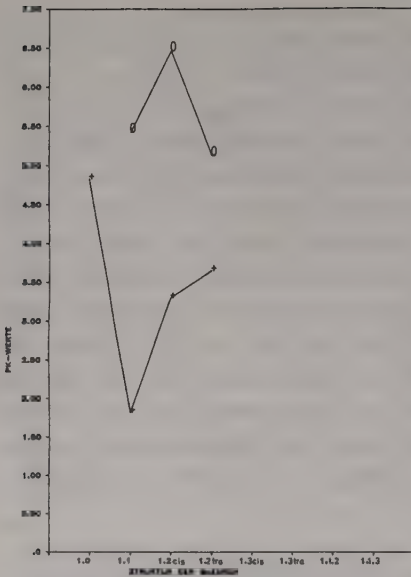


ABB. 5.25: PKS-WERTE DER CYPR-CARBONSAEUREN

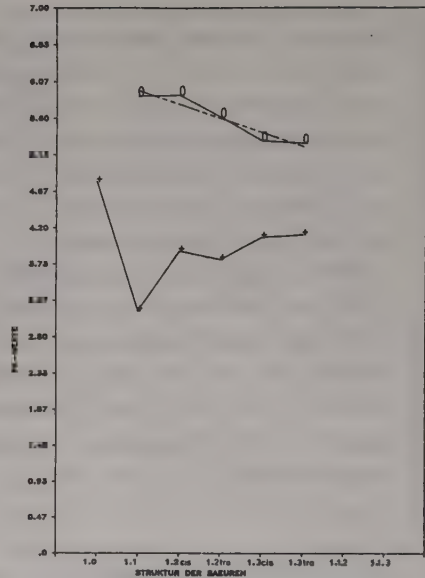


ABB. 5.26: PKS-WERTE DER CYBU-CARBONSAEUREN

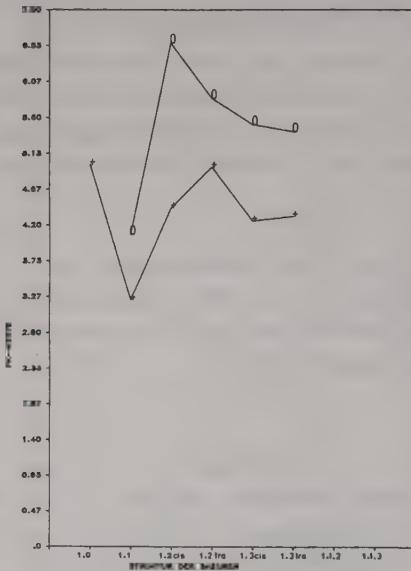


ABB. 5.27: PKS-WERTE DER CYPE-CARBONSAEUREN

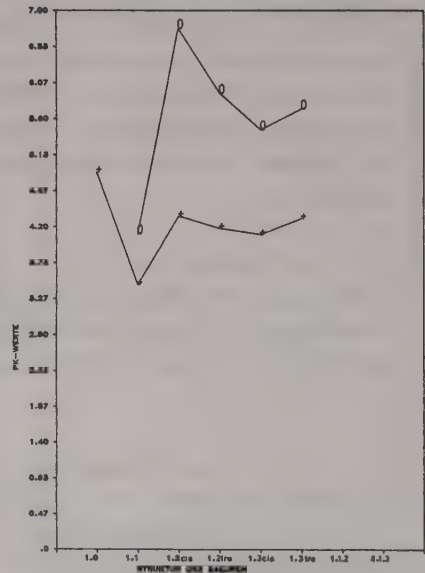


ABB. 5.28: PKS-WERTE DER CYHE-CARBONSAEUREN

Abbildungen 25 - 28: pKs -Werte der Mono- und Dicarbonsäuren
für CYPR, CYBU, CYPE und CYHE

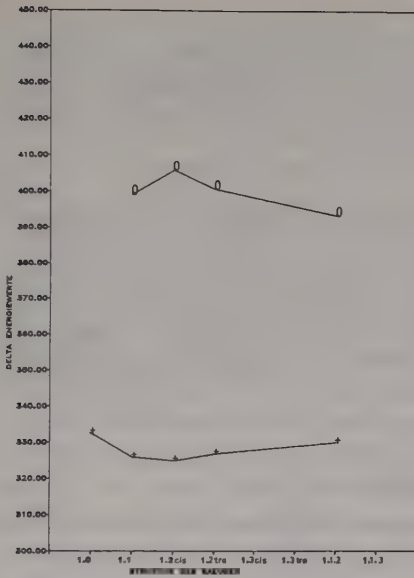


ABB. 5.29: DTE-WERTE DER CYPR-CARBONSÄUREN

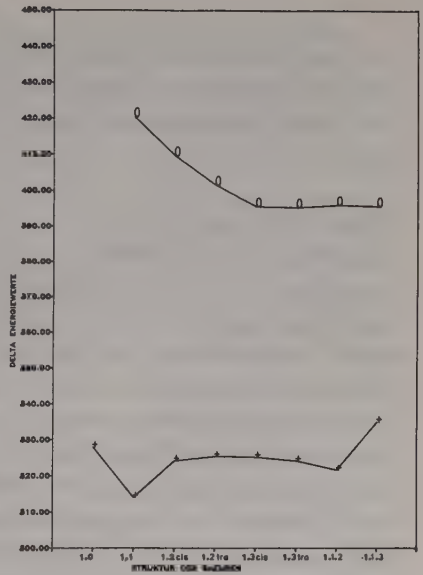


ABB. 5.30: DTE-WERTE DER CYBU-CARBONSÄUREN

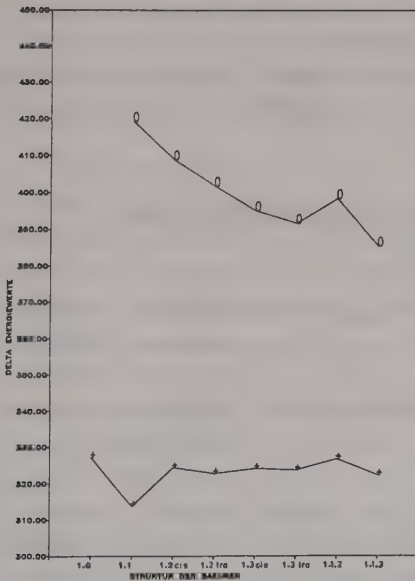


ABB. 5.31: DTE-WERTE DER CYPE-CARBONSÄUREN

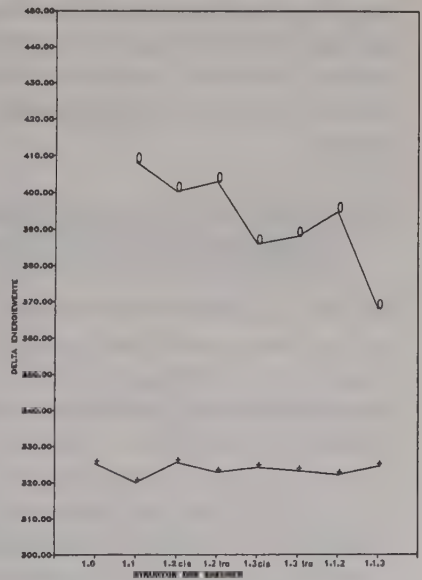


ABB. 5.32: DTE-WERTE DER CYHE-CARBONSÄUREN

Abbildungen 29 - 32: DTE -Werte der Mono-, Di- und Tricarbon-
säuren für CYPR, CYBU, CYPE und CYHE

aus den Rechenergebnissen nicht eindeutig herauszulesen, da eine Festlegung im Sinne von kleiner pKs-Wert entspricht hoher Energiedifferenz nicht möglich ist. Dazu schwanken die Rechenergebnisse zu stark.

Interessant ist aber auch die Frage, wie verhalten sich sowohl die pKs-Werte als auch die Energiedifferenzen innerhalb der einzelnen Cyclen in Abhängigkeit von der Stellung der zweiten Carboxylgruppe. Für die pKs-Werte und die MINDO-Rechnungen sind diese Ergebnisse in den Abbildungen 5.25. bis 5.32. dargestellt. Erstaunlicherweise zeigt sich bei pKs- und Energiedarstellung ein ähnlicher Kurvenverlauf. Die Monocarbonsäuren haben den höchsten pKs1-Wert und auch die größte Energiedifferenz. Mit Ausnahme des Dreiringes fallen dann die Werte stark ab - kleinster pKs-Wert zu geringster Energiedifferenz. Die Werte steigen dann wieder an und erreichen für die anderen Dicarbonsäuren nicht den hohen Wert der Monocarbonsäure. Dies entspricht für die pKs-Werte der bekannten Beeinflussung der Acidität durch die Stellung der zweiten Carboxylgruppe. Für die Energiedifferenz ist dieser Verlauf jedoch nicht ganz einsichtig, da eine größere Acidität einer größeren Energiedifferenz entsprechen sollte.

5.3. Korrelation der berechneten Energiewerte mit den experimentellen pKs-Werten

Aus den Rechnungen konnten verschiedene Energiewerte erhalten werden. Am sinnvollsten erschien es, die erhaltenen Bildungsenthalpien für eine Korrelation zu verwenden. Da aber die MINDO/MNDO-Werte nicht mit CNDO/INDO-Werten verglichen werden können (siehe Kapitel 4.4.), wurde nur versucht, die Bildungsenthalpien nach MINDO/MNDO zu korrelieren. Anschließend wurde eine Korrelation der Gesamtenergien und der pKs-Werte durchgeführt, die für alle vier Rechenverfahren von vergleichbarer Größenordnung sind. Es wurde eine graphische Darstellung pKs-Wert über Δ -Energiewert angefertigt und für die gegebenen Wertepaare eine Ausgleichsrechnung durchgeführt (Programm AUSGL von

W. Broser ¹⁾). Als Maß für eine sinnvolle Korrelation wurden zwei Kriterien herangezogen: 1) Die graphische Darstellung wurde visuell überprüft, ob die errechnete Ausgleichsgerade eine sinnvolle Verbindung der eingegebenen Werte darstellt. Wicht ein Wert extrem von den anderen Werten ab, und beeinflusste so stark die Ausgleichsgerade, wurde er eliminiert und erneut eine Ausgleichsrechnung vorgenommen. 2) Entsprechend der von E. Heilbronner vorgenommenen Korrelation ²⁾ zwischen experimentellen Daten und berechneten Energiewerten wurde ein Korrelationskoeffizient nach der folgenden Formel innerhalb der Ausgleichsrechnung ermittelt:

$$F = \frac{\sum_{j=1}^N (x_j - \bar{x}) \cdot (y_j - \bar{y})}{\left(\sum_{j=1}^N (x_j - \bar{x})^2 \cdot \sum_{j=1}^N (y_j - \bar{y})^2 \right)^{1/2}}$$

mit

$$\bar{x} = 1/N \sum_{j=1}^N x_j \quad , \quad \bar{y} = 1/N \sum_{j=1}^N y_j$$

Die so erhaltenen Koeffizienten sind sehr stark von der Schwankung einzelner Werte abhängig, sodaß sie nur als grob qualitatives Maß verwendet werden können. Sie liegen in dieser Arbeit im Bereich zwischen 0.0 und 0.95. Um eine entscheidende Aussagekraft zu haben, sollten sie aber nur zwischen 0.9 und 0.99 schwanken.

5.3.1. Korrelation von berechneten Bildungsenthalpien und pKs-Werten

Für die Bildungsenthalpie wurde jeweils eine Korrelation für MINDO/3 und MNDO entsprechend der Haupteinteilung des Substanzschlüssels ohne eine weitere Unterscheidung nach Strukturähnlichkeit durchgeführt. Die entsprechenden Korrelationsfaktoren sind in Tabelle 5.1. aufgeführt. In dieser Tabelle wird

zusätzlich eine weitere Kenngröße angegeben. Diese entspricht einer subjektiven Beurteilung der graphischen Darstellung und spiegelt die Höhe der mittleren Abweichung des Einzelwertes von der Ausgleichsgeraden wieder.

Dabei haben die drei zusätzlich in der Tabelle angegebenen Zeichen folgende Bedeutung:

- + = geringe Abweichung aller Werte von der Ausgleichsgeraden
- = große Abweichung einzelner Werte von der Ausgleichsgeraden
- ± = viele Werte zeigen große Abweichungen von der Ausgleichsgeraden, einige Werte liegen dicht bei der Ausgleichsgeraden.

Tabelle 1: Korrelationskoeffizienten für pKs-Werte über Bildungsenthalpien (ΔH_f)

Substanz-Nr.		MINDO/3		MNDO	
<u>1</u> - <u>4</u>	pKs1	0.538	+	0.559	+
<u>5</u> - <u>24</u>	pKs1	0.246	±	0.213	-
	pKs2	0.075	±	0.108	±
<u>59</u> - <u>74</u>	pKs1	0.357	+	0.245	+
<u>75</u> - <u>89</u>	pKs1	0.494	+	0.273	+
<u>90</u> - <u>106</u>	pKs1	0.797	+	0.784	+
	pKs2	0.060	±	0.198	±

Der Vergleich von Korrelationskoeffizienten und Bewertung der graphischen Darstellung zeigt deutlich, daß hier ein zu grobes Strukturraster gewählt wurde. Dies ergibt sich aus der Vielzahl der mit ± bewerteten graphischen Darstellungen. In der Regel stimmen die Bewertungen beider Rechenverfahren überein.

5.3.2. Korrelation von berechneten Gesamtenergien (TE) und pKs-Werten

Um einen Überblick zu bekommen, wurden wieder zuerst alle Säuregruppen entsprechend dem Substanzenschlüssel korreliert. Die Korrelationskoeffizienten sind in Tabelle 5.2. aufgeführt.

Tabelle 2: Korrelationskoeffizienten für pKs-Werte über Gesamtenergien (ΔTE)

Substanz-Nr.		MINDO/3	MNDO	CNDO/2	INDO
<u>1</u> - <u>4</u>	pKs1	0.466 +	0.670 +	0.068 +	0.420 +
<u>5</u> - <u>24</u>	pKs1	0.244 ±	0.244 ±	0.019 ±	0.117 ±
	pKs2	0.074 ±	0.105 ±	0.366 ±	0.373 ±
<u>59</u> - <u>74</u>	pKs1	0.344 -	0.199 ±	0.505 -	0.146 -
<u>75</u> - <u>89</u>	pKs1	0.815 +	0.556 +	0.922 +	0.962 +
<u>90</u> - <u>106</u>	pKs1	0.129 ±	0.387 ±	0.326 ±	0.144 ±
	pKs2	0.295 ±	0.095 ±	0.374 ±	0.327 ±
alle Monocar-					
bonsäuren	pKs1	0.455 ±	0.022 -	0.291 -	0.290 -
n-Monocarbon-					
säuren	pKs1	0.921 +	0.446 +	0.963 +	0.983 +
iso-Monocar-					
bonsäuren	pKs1	0.921 +	0.716 ±	0.802 +	0.842 +
alle Dicar-					
bonsäuren	pKs1	0.092 -	0.184 -	0.000 -	0.025 -
	pKs2	0.149 -	0.060 -	0.347 ±	0.336 ±
1,1-Dicarbon-					
säuren	pKs1	0.235 ±	0.116 ±	0.064 ±	0.094 +
	pKs2	0.223 ±	0.070 -	0.436 +	0.643 ±
1,2-Dicarbon-					
säuren	pKs1	0.003 -	0.194 ±	0.265 ±	0.067 ±
	pKs2	0.270 ±	0.609 +	0.486 +	0.510 +
1,3-Dicarbon-					
säuren	pKs1	0.376 +	0.147 -	0.727 +	0.161 +
	pKs2	0.261 ±	0.377 +	0.025 ±	0.103 ±
cis-Dicarbon-					
säuren	pKs1	0.020 -	0.249 -	0.080 +	0.191 ±
	pKs2	0.649 ±	0.741 ±	0.550 ±	0.243 -
trans-Dicar-					
bonsäuren	pKs1	0.709 +	0.702 +	0.442 ±	0.058 ±
	pKs2	0.259 +	0.658 +	0.505 +	0.295 ±

Auch für die Gesamtenergien kommen bei diesem groben Raster keine befriedigenden Ergebnisse heraus. Die Korrelationskoeffizienten schwanken im Vergleich der vier Rechenverfahren sehr stark. Die Schwankungen spiegeln die vereinzelt vorkommenden großen Abweichungen der Rechenergebnisse für einzelne Säuren oder ihre Anionen wieder. Dies ist dann wahrscheinlich auf eine falsche Geometrie (nicht tiefstes Energieminimum auf der Energiehyperfläche) der entsprechenden Spezies zurückzuführen. Der visuelle Vergleich zeigt eine einheitliche Bewertung der vier Rechenverfahren.

Als nächstes wurde eine Korrelation der Säuren durchgeführt, die einen ähnlichen chemischen Aufbau haben. Dies führt zum Teil zu befriedigenden Ergebnissen. So ergibt eine Korrelation sämtlicher Monocarbonsäuren überhaupt keine lineare Abhängigkeit. Aber schon die Differenzierung der aliphatischen Verbindungen in geradkettige (n-) und verzweigte (iso-) Monocarbonsäuren führt zu vergleichsweise guten Korrelationskoeffizienten und visueller Beurteilung. Doch auch hier ist das gewählte Raster noch zu grob. Das zeigt sich darin, daß durch Nichtberücksichtigung der ungesättigten Säuren eine Verbesserung der Koeffizienten erreicht werden kann.

Ein ähnliches Bild ergibt sich bei den Dicarbonsäuren. Die Beurteilung der Korrelation aller berechneten Dicarbonsäuren ist sehr schlecht. Die Darstellung der Säuren entsprechend der Stellung der zweiten Carboxylgruppe ergibt schon einen besseren Korrelationskoeffizienten. Es treten jedoch Unterschiede zwischen den beiden Beurteilungskriterien auf. Auch hier kann sicher nicht von einer linearen Abhängigkeit der Werte gesprochen werden.

Unterteilt man die Dicarbonsäuren bei den cyclischen Verbindungen in cis- und trans-Säuren, so erhält man teilweise gute Korrelationen. Erstaunlicherweise treten bei den cis-Säuren starke Schwankungen auf; für die pK_{s1} -Werte ergibt sich keine lineare Beziehung. Die pK_{s2} -Werte hingegen zeigen eine relativ

geringe Schwankung der Einzelwerte gegenüber der Ausgleichsgeraden. Die trans-Säuren zeigen für beide pKs-Werte eine befriedigende Übereinstimmung. (siehe auch Tabelle 5.2.).

Da bisher, bis auf die letzten beiden Beispiele, alicyclische und aliphatische Carbonsäuren zusammen betrachtet wurden, kann zur weiteren Unterteilung der Strukturähnlichkeit eine getrennte Betrachtung durchgeführt werden. Dadurch verringert sich aber auch die Anzahl der Werte für eine Korrelation drastisch, sodaß sich die Aussagekraft der Ergebnisse stark verringert. Für die MINDO/3-Rechnungen wurde der Vergleich zwischen allen Carbonsäuren und der Aufspaltung in alicyclische und aliphatische Carbonsäuren durchgeführt. Die Korrelationskoeffizienten sind in Tabelle 5.3. aufgeführt. Alle graphischen Darstellungen dieses Kapitels sind in den Abbildungen 5.33 - 5.43. wiedergegeben.

Tabelle 3: Korrelationskoeffizienten für pKs-Werte über Gesamtenergie (ΔE) für MINDO/3 mit Unterteilung in alicyclische und aliphatische Verbindungen

Verbindungen	alicyclisch	aliphatisch	alle
n-Monocarbonsäuren	0.466	0.921 (0.973)	0.922
1,1-Dicarbonsäuren	0.701 (0.904)	0.474	0.235
1,2-Dicarbonsäuren	0.277	0.878	0.003
cis	0.133		
trans	0.919		
1,3-Dicarbonsäuren	0.560	0.717	0.376
cis	0.741		
trans	0.858		

Es zeigt sich, daß durch diese weitere Differenzierung ein besserer Angleich an eine lineare Beziehung erreicht wird. Es

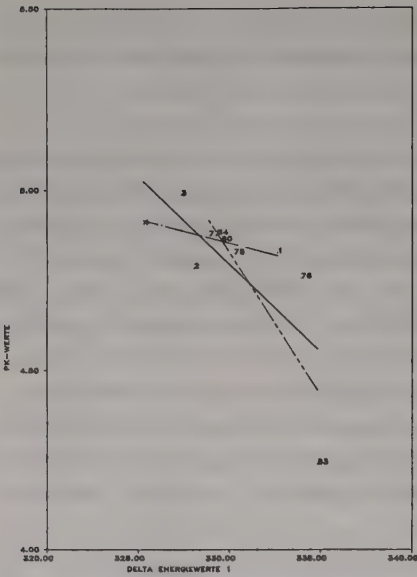


ABB. 5.33: KORRELATION TE MONOSAEURE GERADE MINDO3

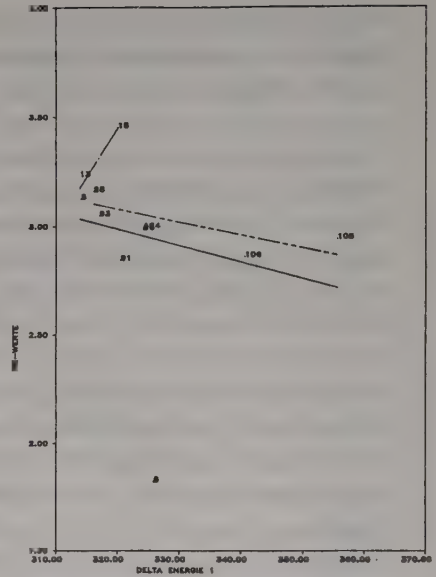
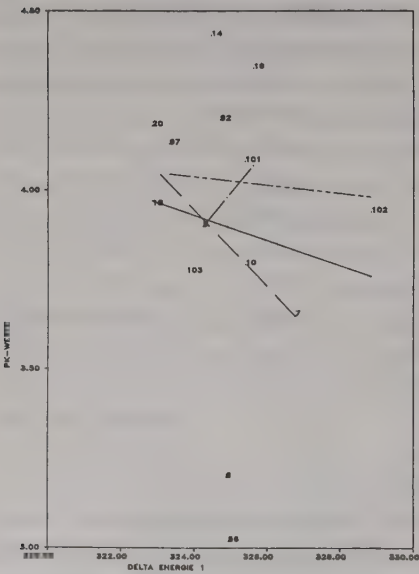


ABB. 5.34: KORRELATION TE 1,1-SAEUREN MINDO3 PK1



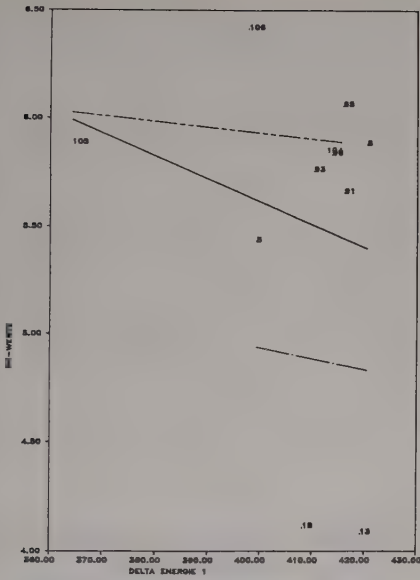


ABB. 5.37: KORRELATION TE 1,1-SÄUREN MINDO3 PK2

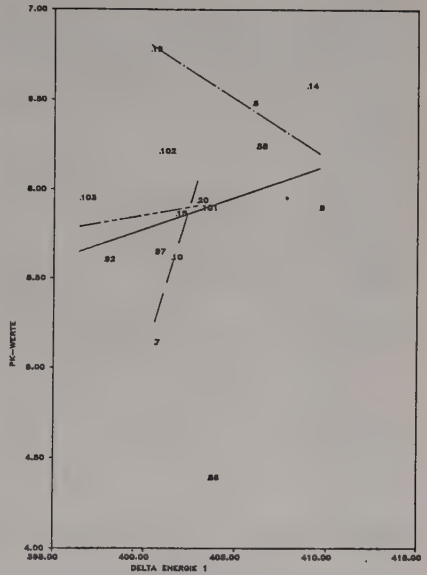


ABB. 5.38: KORRELATION TE 1,2-SÄUREN MINDO3 PK2

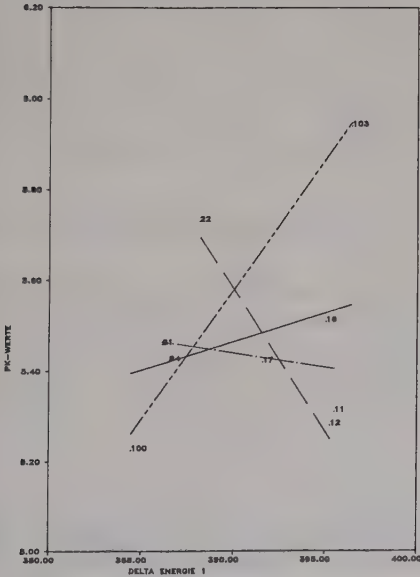


ABB. 5.39: KORRELATION TE 1,3-SÄUREN MINDO3 PK2

Abbildungen 37 - 39: Korrelation der pKs2-Werte mit DTE2-Werten
für Dicarbonsäuren (MINDO/3)

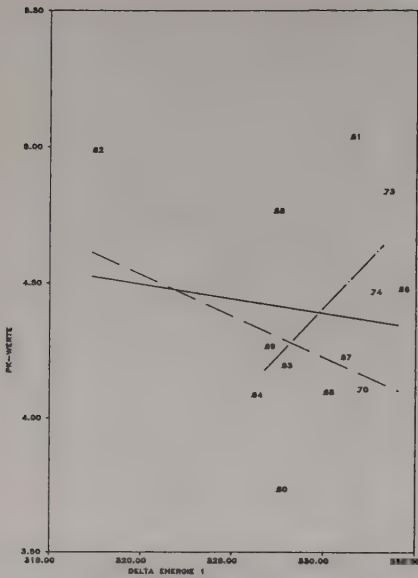


ABB. 5.40: KORRELATION SUBST. CYPR-SAEUREN MINDO/3

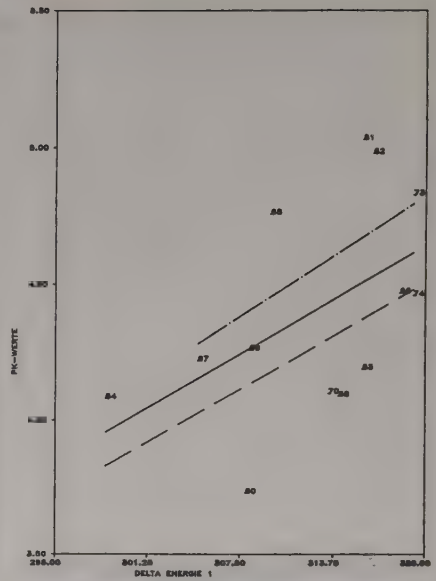


ABB. 5.41: KORRELATION SUBST. CYPR-SAEUREN MINDO

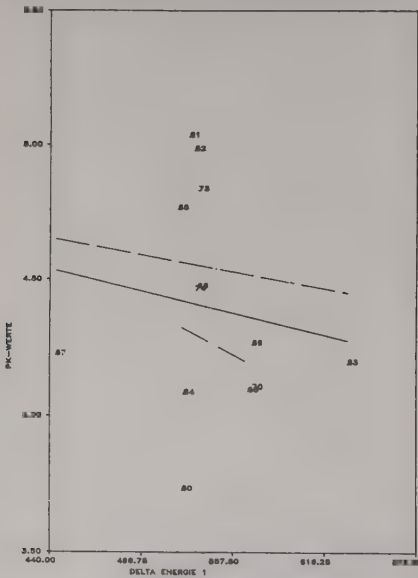


ABB. 5.42: KORRELATION SUBST. CYPR-SAEUREN CNDO/2

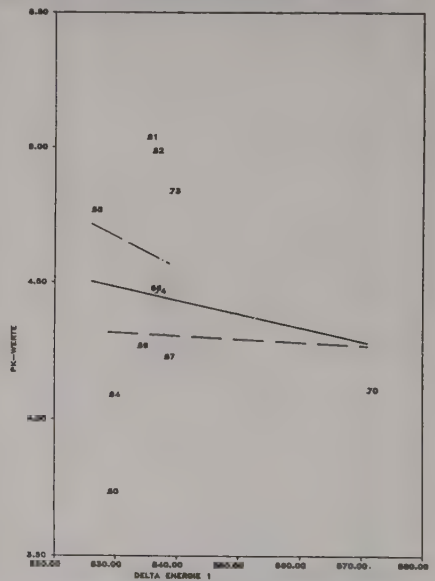


ABB. 5.43: KORRELATION SUBST. CYPR-SAEUREN INDO

Abbildungen 40 - 43: Korrelation der pKs1-Werte mit DTE1-Werten
für substituierte CYPR-Monocarbonsäuren
(MINDO/3)

stellt sich aber die Frage, in wie weit eine Reduzierung bis zu teilweise drei Wertepaaren eine sinnvolle Aussage ermöglicht. Die gleiche Aufspaltung für die drei anderen Rechenverfahren wurde nicht durchgeführt.

Da in der Literatur auch pK_s -Werte für substituierte Cyclopropanmonocarbonsäuren angegeben sind, wurden die entsprechenden Säuren auch berechnet. Damit sollte versucht werden, einen Substituenteneinfluß aufzufinden. Aber auch hier ist keine Zuordnung in Abhängigkeit von der Größe des pK_s -Wertes zu einem bestimmten Energiewert zu finden. Dies spiegelt sich auch in den Korrelationskoeffizienten wieder (siehe Tabelle 5.2.). Auch eine Aufspaltung in cis- und trans-Stellung verbessert den Koeffizienten nur unwesentlich. Um hier eine Aussage, vergleichbar der in der Literatur angegebenen ³⁾, machen zu können, müßten noch wesentlich unterschiedlichere Substituenten berücksichtigt werden (siehe Abbildungen 5.40.- 5.43.).

Zusammenfassend ist festzustellen, daß es nicht gelingt, einen allgemein gültigen Zusammenhang zwischen experimentell ermittelten pK_s -Werten und berechneten Energiewerten herzustellen, wie er im theoretischen Teil postuliert wird. Dies bestätigt die Ergebnisse der vorhergehenden Kapitel.

5.4. Vergleich der Ergebnisse der vier Rechenverfahren

Interessant ist die Frage, wie verhalten sich die Ergebnisse der vier Rechenverfahren bei einem direkten Vergleich. Die in den vorhergehenden Kapiteln gemachten Aussagen sind ja nur dann sinnvoll, wenn auszuschließen ist, daß die unterschiedliche Parametrisierung lediglich zu einer Verschiebung der Energiewerte um einen konstanten Faktor führt. Deshalb wurden die $\Delta TE1$ -Energiewerte von MINDO/3 gegen die $\Delta TE1$ -Energiewerte der anderen drei Rechenverfahren entsprechend der vorher gewählten Gruppeneinteilung aufgetragen.

Ein direkter Vergleich ist eigentlich nur dann möglich, wenn

eine optimierte Geometrie für alle vier Rechenverfahren verwendet würde. Wie aber die Rechnungen gezeigt haben, liegen dann nicht für alle Rechenverfahren die Energieminima vor, so daß in dieser Arbeit für jedes Rechenverfahren eine Geometrieoptimierung für jede Verbindung durchgeführt wurde. Da die Abweichung in der Geometrie in der Regel jedoch nicht sehr groß, wenn auch vorhanden ist, sollte ein angenäherter Vergleich möglich sein. Die graphischen Darstellungen dieser Korrelationen geben die Abbildungen 5.44.bis 5.47. wieder. Die entsprechenden Korrelationskoeffizienten der möglichen Ausgleichsgeraden sind in Tabelle 5.4. aufgeführt.

Tabelle 4: Korrelationskoeffizienten für den Energievergleich der vier Rechenverfahren

Verbindungen		MNDO	CNDO/2	INDO
Monocarbonsäuren	cyclisch	0.998	0.529	0.429
	aliphatisch	0.688	0.523	0.550
1,1-Dicarbonsäuren	cyclisch	0.973	0.604	0.336
	aliphatisch	0.452	0.996	0.989
1,2-Dicarbonsäuren	cyclisch	0.308	0.859	0.962
	aliphatisch	0.533	0.217	0.974
1,3-Dicarbonsäuren	cyclisch	0.030	0.137	0.237
	aliphatisch	--	--	--

Auch bei dieser Korrelation schwanken die Korrelationskoeffizienten sehr stark. Sie liegen im Bereich zwischen 0.137 bis 0.998. Aber es ist keine systematische Abhängigkeit zu erkennen. So zeigt sich einmal bei den Ergebnissen der alicyclischen Verbindungen eine lineare Abhängigkeit, mal bei den aliphatischen Verbindungen. Bei einem anderen Rechenverfahren liegen die Koeffizienten für die selben Verbindungen genau umgekehrt. Für die meisten Werte ergibt sich aus den kleinen Korrelationskoeffizienten keine lineare Abhängigkeit, so daß auch die Ausgleichsgerade nicht sinnvoll erscheint. Ist aber für

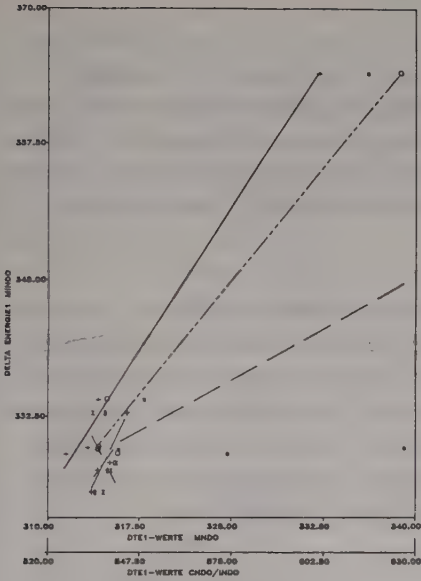


ABB. 5.44: KORRELATION MONO-SAEUREN TE1/TE1

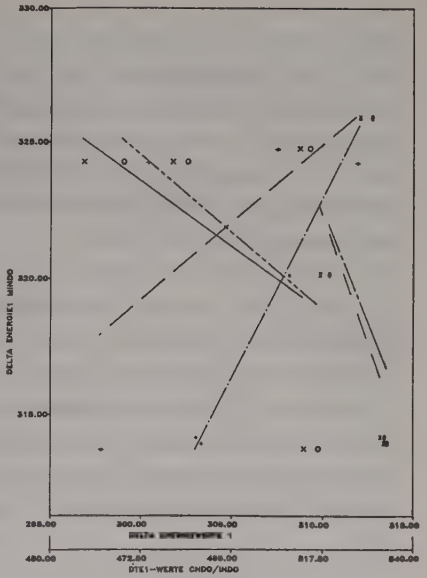


ABB. 5.45: KORRELATION 1,1-SAEUREN TE1/TE1

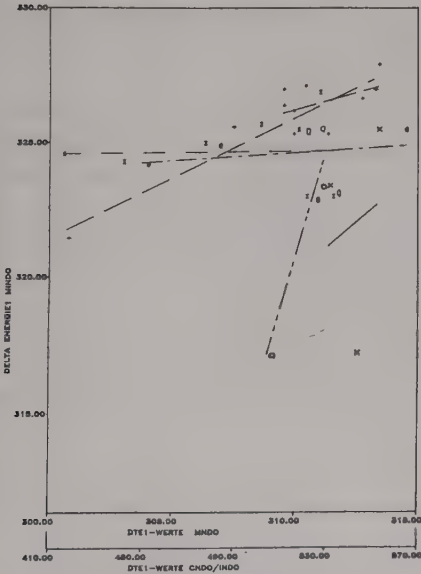


ABB. 5.46: KORRELATION 1,2-SAEUREN TE1/TE1

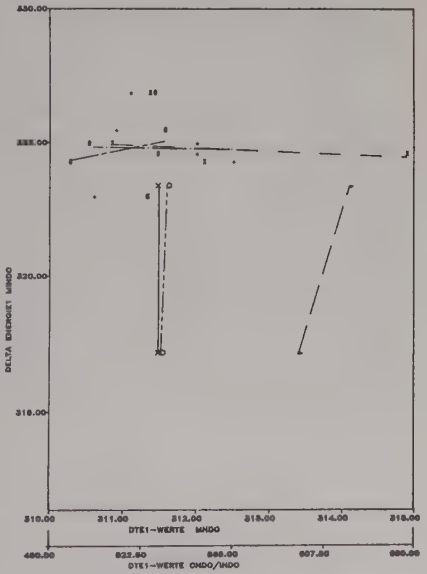


ABB. 5.47: KORRELATION 1,3-SAEUREN TE1/TE1

Abbildungen 44 - 47: Vergleich der DTE1-Werte der vier Rechenverfahren für Mono- und Dicarbonsäuren

zwei Rechenverfahren der Koeffizient ähnlich, so ergibt sich doch eine unterschiedliche Steigung der Ausgleichsgeraden. Unterscheiden sich die Rechenverfahren aber nur durch einen konstanten Wert, so müßten sowohl der Korrelationskoeffizient als auch die Steigung von vergleichbarer Größenordnung sein. Die graphischen Darstellungen zeigen jedoch klar, daß keine solche Abhängigkeit besteht.

Allgemein zeigen die CNDO/INDO-Werte einen ähnlichen Verlauf; die MNDO-Werte unterscheiden sich davon in den Werten für Koeffizient und Steigung. Dies ist aufgrund der Parametrisierung zu erwarten. Die Ergebnisse der hier durchgeführten Korrelationen der verschiedenen Rechenverfahren lassen die in den vorhergehenden Kapiteln durchgeführten Vergleiche der einzelnen Rechenverfahren nachträglich sinnvoll erscheinen.

6. Tabellen

6.1. Substanzenschlüssel und Namen der Verbindungen

Tabelle 1: Aliphatische und alicyclische Grundkörper

Substanz Nr.	IUPAC-Name
<u>I</u>	Cyclopropan
<u>II</u>	Cyclobutan
<u>III</u>	Cyclopentan
<u>IV</u>	Cyclohexan, eben, Wanne, Sessel
<u>V</u>	Methan
<u>VI</u>	Ethan
<u>VII</u>	Propan
<u>VIII</u>	Butan
<u>IX</u>	Pentan
<u>X</u>	Hexan

Tabelle 2: Alicyclische Monocarbonsäuren

Substanz Nr.	IUPAC-Name
<u>1</u>	Cyclopropancarbonsäure
<u>2</u>	Cyclobutanecarbonsäure
<u>3</u>	Cyclopentanecarbonsäure
<u>4</u>	Cyclohexanecarbonsäure

Tabelle 3: Alicyclische Dicarbonsäuren

Substanz Nr.	IUPAC-Name
<u>5</u>	Cyclopropan-1,1-dicarbonsäure
<u>6</u>	cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure
<u>7</u>	trans-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure
<u>8</u>	Cyclobutan-1,1-dicarbonsäure
<u>9</u>	cis-Cyclobutan-1,2-dicarbonsäure
<u>10</u>	trans-Cyclobutan-1,2-dicarbonsäure
<u>11</u>	cis-Cyclobutan-1,3-dicarbonsäure
<u>12</u>	trans-Cyclobutan-1,3-dicarbonsäure
<u>13</u>	Cyclopentan-1,1-dicarbonsäure
<u>14</u>	cis-Cyclopentan-1,2-dicarbonsäure
<u>15</u>	trans-Cyclopentan-1,2-dicarbonsäure
<u>16</u>	cis-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure
<u>17</u>	trans-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure
<u>18</u>	Cyclohexan-1,1-dicarbonsäure
<u>19</u>	cis-Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure
<u>20</u>	trans-Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure
<u>21</u>	cis-Cyclohexan-1,3-dicarbonsäure
<u>22</u>	trans-Cyclohexan-1,3-dicarbonsäure
<u>23</u>	cis-Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure
<u>24</u>	trans-Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure

Tabelle 4: Alicyclische Tricarbonsäuren

Substanz Nr.	IUPAC-Name
<u>25</u>	Cyclopropan-1,1,2-tricarbonsäure
<u>26</u>	cis-Cyclopropan-1,2,3-tricarbonsäure
<u>27</u>	trans-Cyclopropan-1,2,3-tricarbonsäure
<u>28</u>	Cyclobutan-1,1,2-tricarbonsäure
<u>29</u>	Cyclobutan-1,1,3-tricarbonsäure
<u>30</u>	cis,cis-Cyclobutan-1,2,3-tricarbonsäure
<u>31</u>	cis,trans-Cyclobutan-1,2,3-tricarbonsäure
<u>32</u>	trans,cis-Cyclobutan-1,2,3-tricarbonsäure
<u>33</u>	Cyclopentan-1,1,2-tricarbonsäure
<u>34</u>	Cyclopentan-1,1,3-tricarbonsäure
<u>35</u>	cis,cis-Cyclopentan-1,2,3-tricarbonsäure
<u>36</u>	cis,trans-Cyclopentan-1,2,3-tricarbonsäure
<u>37</u>	trans,cis-Cyclopentan-1,2,3-tricarbonsäure
<u>38</u>	cis,cis-Cyclopentan-1,2,4-tricarbonsäure
<u>39</u>	cis,trans-Cyclopentan-1,2,4-tricarbonsäure
<u>40</u>	trans,cis-Cyclopentan-1,2,4-tricarbonsäure
<u>41</u>	Cyclohexan-1,1,2-tricarbonsäure
<u>42</u>	Cyclohexan-1,1,3-tricarbonsäure
<u>43</u>	Cyclohexan-1,1,4-tricarbonsäure
<u>44</u>	cis,cis-Cyclohexan-1,2,3-tricarbonsäure
<u>45</u>	cis,trans-Cyclohexan-1,2,3-tricarbonsäure
<u>46</u>	trans,cis-Cyclohexan-1,2,3-tricarbonsäure
<u>47</u>	cis,cis-Cyclohexan-1,2,4-tricarbonsäure
<u>48</u>	cis,trans-Cyclohexan-1,2,4-tricarbonsäure
<u>49</u>	trans,cis-Cyclohexan-1,2,4-tricarbonsäure

Tabelle 5: Alicyclische Tetracarbonsäuren

Substanz Nr.	IUPAC-Name
<u>50</u>	Cyclopropan-1,1,2,2-tetracarbonsäure
<u>51</u>	cis,cis-Cyclopropan-1,1,2,3-tetracarbonsäure
<u>52</u>	trans,cis-Cyclopropan-1,1,2,3-tetracarbonsäure

Tabelle 6: Cyclopropananalogue ungesättigte Carbonsäuren

Subst. Nr.	IUPAC-Name	Trivialname
<u>53</u>	Ethencarbonsäure	Acrylsäure
<u>54</u>	Ethen-1,1-dicarbonsäure	Methylenmalonsäure
<u>55</u>	cis-Ethen-1,2-dicarbonsäure	Maleinsäure
<u>56</u>	trans-Ethen-1,2-dicarbonsäure	Fumarsäure
<u>57</u>	Ethen-1,1,2-tricarbonsäure	
<u>58</u>	Ethen-1,1,2,2-tetracarbonsäure	

Tabelle 7: Substituierte Cyclopropanmonocarbonsäuren
(Die Cyclopropanmonocarbonsäure ist in 2-Stellung
durch verschiedene funktionelle Gruppen sub-
stituiert)

Subst. Nr.	Substituent	IUPAC-Name
<u>59</u>	CN	cis cis-2-Cyano-cyclopropan-1-carbonsäure
<u>60</u>	CN	trans trans-2-Cyano-cyclopropan-1-carbonsäure
<u>61</u>	CH ₃	cis cis-2-Methyl-cyclopropan-1-carbonsäure
<u>62</u>	CH ₃	trans trans-2-Methyl-cyclopropan-1-carbonsäure
<u>63</u>	COCH ₃	cis cis-2-Acetyl-cyclopropan-1-carbonsäure
<u>64</u>	COCH ₃	trans trans-2-Acetyl-cyclopropan-1-carbonsäure
<u>65</u>	OCH ₃	cis cis-2-Methoxy-cyclopropan-1-carbonsäure
<u>66</u>	OCH ₃	trans trans-2-Methoxy-cyclopropan-1-carbonsäure
<u>67</u>	OCOCH ₃	cis cis-2-Methoxycarbonyl-cyclopropan-1-carbonsäure
<u>68</u>	OCOCH ₃	trans trans-2-Methoxycarbonyl-cyclopropan-1-carbonsäure
<u>69</u>	OCOCH ₂ CH ₃	cis cis-2-Ethoxycarbonyl-cyclopropan-1-carbonsäure
<u>70</u>	OCOCH ₂ CH ₃	trans trans-2-Ethoxycarbonyl-cyclopropan-1-carbonsäure
<u>71</u>	COCH ₂ CH ₃	cis cis-2-Ethylcarbonyl-cyclopropan-1-carbonsäure
<u>72</u>	COCH ₂ CH ₃	trans trans-2-Ethylcarbonyl-cyclopropan-1-carbonsäure
<u>73</u>	OCH ₂ CH ₃	cis cis-2-Ethoxy-cyclopropan-1-carbonsäure
<u>74</u>	OCH ₂ CH ₃	trans trans-2-Ethoxy-cyclopropan-1-carbonsäure

Tabelle 8: Aliphatische Monocarbonsäuren

Subst. Nr.	IUPAC-Name	Trivialname
<u>75</u>	Methansäure	Ameisensäure
<u>76</u>	Methancarbonsäure (Ethansäure)	Essigsäure
<u>77</u>	Ethancarbonsäure (Propansäure)	Propionsäure
<u>78</u>	Propancarbonsäure (Butansäure)	Buttersäure
<u>79</u>	1-Methyl-ethancarbonsäure (2-Methyl-propansäure)	Isobuttersäure
<u>80</u>	Butancarbonsäure (Pentansäure)	n-Valeriansäure
<u>81</u>	2-Methyl-propancarbonsäure (3-Methyl-butansäure)	iso-Valeriansäure
<u>82</u>	1,1-Dimethyl-ethancarbonsäure (2,2-Dimethyl-propansäure)	Pivalinsäure (Trimethylelessigsäure)
<u>83</u>	Butancarbonsäure-2 (2-Methyl-butansäure)	Methylethylelessigsäure (Methylbuttersäure)
<u>84</u>	Pentancarbonsäure (Hexansäure)	n-Caprionsäure
<u>85</u>	3-Methyl-butancarbonsäure (4-Methyl-pentansäure)	iso-Caprionsäure
<u>86</u>	1-Methyl-butancarbonsäure (2-Methyl-pentansäure)	Methylpropylelessigsäure (2-Methyl-valeriansäure)
<u>87</u>	2-Methyl-butancarbonsäure	β , β -Methyl-ethyl-propionsäure
<u>88</u>	2-Methyl-butancarbonsäure-2 (3,3-Dimethyl-butansäure)	Dimethylethylelessigsäure
<u>89</u>	Pentancarbonsäure-3 (2-Ethyl-butansäure)	Diethylelessigsäure

Tabelle 9: Aliphatische Dicarbonsäuren

Subst. Nr.	IUPAC-Name	Trivialname
<u>90</u>	Ethandisäure	Oxalsäure
<u>91</u>	Methandicarbonsäure (Propan-1,3-disäure)	Malonsäure
<u>92</u>	Ethan-1,2-dicarbonsäure (Butan-1,4-disäure)	Bernsteinsäure
<u>93</u>	Ethan-1,1-dicarbonsäure (2-Methyl-propan-1,3-disäure)	Methylmalonsäure
<u>94</u>	Propan-1,3-dicarbonsäure (Pentan-1,5-disäure)	Glutarsäure
<u>95</u>	Propan-2,2-dicarbonsäure (2-Dimethyl-propan-1,3-disäure)	Dimethylmalonsäure
<u>96</u>	Propan-1,1-dicarbonsäure (2-Ethyl-ethan-1,3-disäure)	Ethylmalonsäure
<u>97</u>	Propan-1,2-dicarbonsäure (2-Methyl-butan-1,4-disäure)	Brenzweinsäure (Methylbernsteinsäure)
<u>98</u>	Butan-1,4-dicarbonsäure (Hexan-1,6-disäure)	Adipinsäure
<u>99</u>	Butan-1,3-dicarbonsäure (2-Methyl-pentan-1,5-disäure)	α -Methylglutarsäure
<u>100</u>	2-Methyl-propan-1,3-di- carbonsäure (3-Methyl-pentan-1,5-disäure)	β -Methylglutarsäure
<u>101</u>	Butan-1,2-dicarbonsäure (2-Ethyl-butan-1,4-disäure)	Ethylbernsteinsäure
<u>102</u>	Butan-2,3-dicarbonsäure (2,3-Dimethyl-butan-1,4- disäure)	α,β -Dimethylbernsteinsäure
<u>103</u>	1,1-Dimethyl-propan-1,3- dicarbonsäure (2,2-Diemthyl-butan-1,4- disäure)	α,α -Dimethylbernsteinsäure

Tabelle 9 (Fortsetzung)

Subst. Nr.	IUPAC-Name	Trivialname
<u>104</u>	Butan-1,1-dicarbonsäure (2-Propyl-propan-1,3-disäure)	n-Propylmalonsäure
<u>105</u>	2-Methyl-propan-1,1- dicarbonsäure (2-Isopropyl-propan-1,2- disäure)	iso-Propylmalonsäure
<u>106</u>	Butan-2,2-dicarbonsäure (2-Ethyl-2-methyl-propan- 1,3-disäure)	Ethylmethylmalonsäure

Tabelle 10: Aliphatische Tricarbonsäuren

Subst. Nr.	IUPAC-Name	Trivialname
<u>107</u>	Ethan-1,1,2-tricarbonsäure	Carboxybernsteinsäure
<u>108</u>	Propan-1,2,3-tricarbonsäure	Tricarballylsäure
<u>108a</u>	2-Hydroxy-propan-1,2,3-tricarbonsäure	Citronensäure
<u>108b</u>	1-Hydroxy-propan-1,2,3-tricarbonsäure	iso-Citronensäure
<u>109</u>	Propan-1,1,2-tricarbonsäure	
<u>110</u>	Butan-1,2,3-tricarbonsäure	α -Methyltricarballylsäure
<u>111</u>	Butan-1,2,4-tricarbonsäure	3-Carboxyadipinsäure
<u>112</u>	Butan-1,1,2-tricarbonsäure	3-Ethyl-2-carboxy-bernsteinsäure
<u>113</u>	Butan-1,1,3-tricarbonsäure	4-Methyl-2-carboxy-glutarsäure
<u>114</u>	Butan-1,1,4-tricarbonsäure	β -Carboxyadipinsäure
<u>115</u>	Butan-1,2,2,-tricarbonsäure	α -Ethyl- β -carboxy-bernsteinsäure
<u>116</u>	Butan-1,3,3-tricarbonsäure	α -Methyl- α -carboxy-glutarsäure
<u>117</u>	Butan-2,2,3-tricarbonsäure	α,β -Dimethyl- α -carboxy-bernsteinsäure
<u>118</u>	Butan-1,1,1-tricarbonsäure	

Abbildung 1: Startgeometrien der berechneten Moleküle

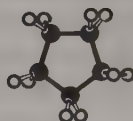
STARTGEOMETRIE DER CYCLEN UND MONOCARBONSAEUREN



I CYCLOPROPAN



II CYCLOBUTAN



III CYCLOPENTAN



IV CYCLOHEXAN EBEN



IV CYCLOHEXAN WANNE



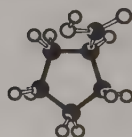
IV CYCLOHEXAN SESSEL



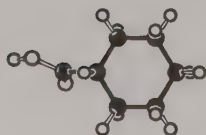
1 CYPR-MONOCARBONSAEURE



2 CYBU-MONOCARBONSAEURE



3 CYPE-MONOCARBONSAEURE



4 CYHE-MONOCARBONSAEURE

STARTGEOMETRIE DER ALIC. DICARBONSAEUREN 1



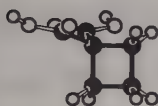
5 CYPR-DICARBONSAEURE-1,1



6 CYPR-DICARBONSAEURE-1,2-CIS



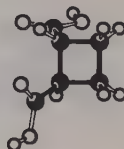
7 CYPR-DICARBONSAEURE-1,2-TRANS



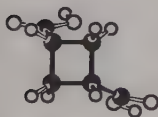
8 CYBU-DICARBONSAEURE-1,1



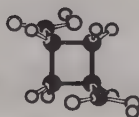
9 CYBU-DICARBONSAEURE-1,2 CIS



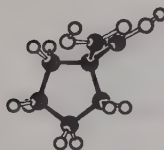
10 CYBU-DICARBONSAEURE-1,2 TRANS



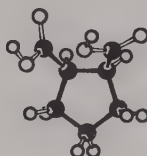
11 CYBU-DICARBONSAEURE-1,3 CIS



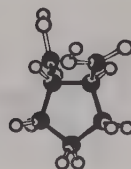
12 CYBU-DICARBONSAEURE-1,3 TRANS



13 CYPE-DICARBONSAEURE-1,1

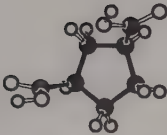


14 CYPE-DICARBONSAEURE-1,2 CIS

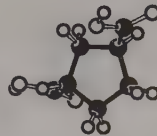


15 CYPE-DICARBONSAEURE-1,2 TRANS

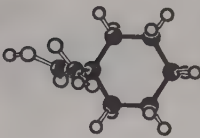
STARTGEOMETRIE DER ALIC. DICARBONSAEUREN 2



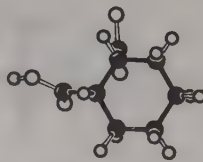
16 CYPE-DICARBONSAEURE-1,3 CIS



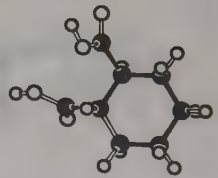
17 CYPE-DICARBONSAEURE-1,3 TRANS



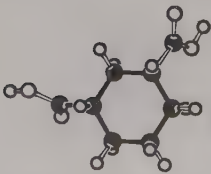
18 CYHE-DICARBONSAEURE-1,1



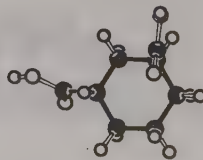
19 CYHE-DICARBONSAEURE-1,2 CIS



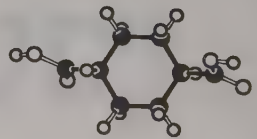
20 CYHE-DICARBONSAEURE-1,2 TRANS



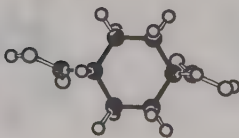
21 CYHE-DICARBONSAEURE-1,3 CIS



22 CYHE-DICARBONSAEURE-1,3 TRANS



23 CYHE-DICARBONSAEURE-1,4 CIS



24 CYHE-DICARBONSAEURE-1,4 TRANS

STARTGEOMETRIE DER ALICYCL. TRICARBONSAEUREN 1



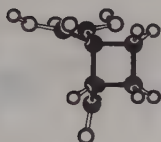
25 CYPR-TRICARBONSAEURE-1,1,2



26 CYPR-TRICARBONSAEURE-1,2,3-CIS-CIS



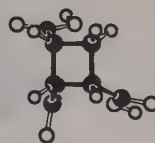
27 CYPR-TRICARBONSAEURE-1,2,3-CIS-TRANS



28 CYBU-TRICARBONSAEURE-1,1,2



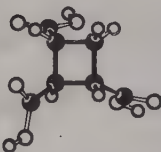
29 CYBU-TRICARBONSAEURE-1,1,3



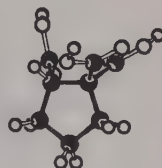
30 CYBU-TRICARBONSAEURE-1,2,3 CIS,CIS



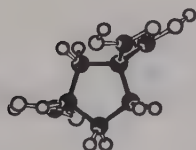
31 CYBU-TRICARBONSAEURE-1,2,3 CIS,TRANS



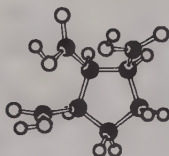
32 CYBU-TRICARBONSAEURE-1,2,3 TRANS,CIS



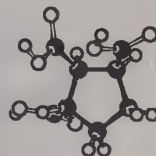
33 CYPE-TRICARBONSAEURE-1,1,2



34 CYPE-TRICARBONSAEURE-1,1,3

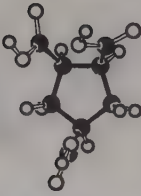


35 CYPE-TRICARBONSAEURE-1,2,3 CIS,CIS

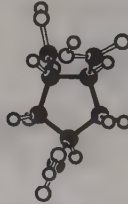


36 CYPE-TRICARBONSAEURE-1,2,3 CIS,TRANS

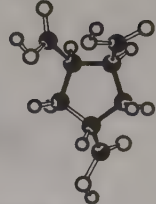
STARTGEOMETRIE DER ALICYCL. TRICARBONSAEUREN 2



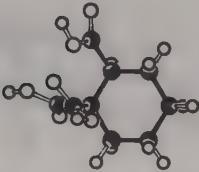
38 CYHE-TRICARBONSAEURE-1,2,4 CIS,CIS



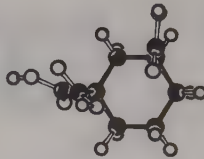
39 CYHE-TRICARBONSAEURE-1,2,4 TRANS,CIS



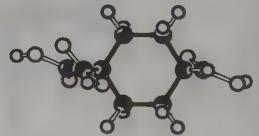
40 CYHE-TRICARBONSAEURE-1,2,4 CIS,TRANS



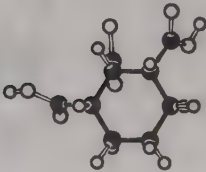
41 CYHE-TRICARBONSAEURE-1,1,2



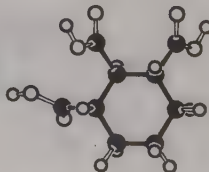
42 CYHE-TRICARBONSAEURE-1,1,3



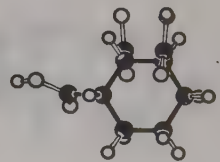
43 CYHE-TRICARBONSAEURE-1,1,4



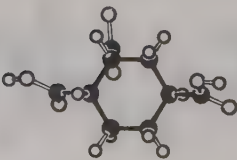
44 CYHE-TRICARBONSAEURE-1,2,3 CIS,CIS



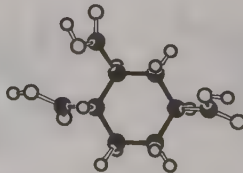
45 CYHE-TRICARBONSAEURE-1,2,3 TRANS,CIS



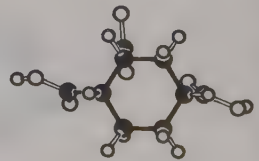
46 CYHE-TRICARBONSAEURE-1,2,3 CIS,TRANS



47 CYHE-TRICARBONSAEURE-1,2,4 CIS,CIS



48 CYHE-TRICARBONSAEURE-1,2,4 TRANS,CIS



49 CYHE-TRICARBONSAEURE-1,2,4 CIS,TRANS

STARTGEOMETRIE DER ALICYCL. TETRACARBONSAEUREN



50 CYPR-TETRACARBONSAEURE-1,1,2,2

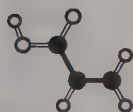


51 CYPR-TETRACARBONS.-1,1,2,3 CIS,CIS

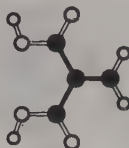


52 CYPR-TETRACARBONS.-1,1,2,3 CIS,TRANS

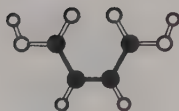
STARTGEOMETRIE DER CYPR-ANALOGEN UNGES. SAEUREN



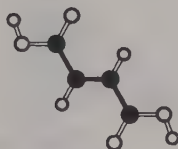
53 ACRYLSAEURE



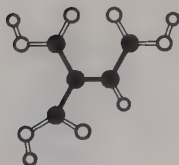
54 METHYLENMALONSAEURE



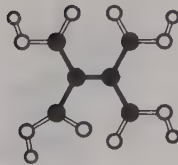
55 MALEINSAEURE



56 FUMARSAEURE



57 ETHEN -1,1,2- TRICARBONSAEURE



58 ETHEN -1,1,2,2- TETRACARBONSAEURE

STARTGEOMETRIE DER SUBST. CYPR-MONOCARBONSAEUREN



60 CYPR-1-SAEURE-2-CN TRANS



62 CYPR-1-COOH-2-CH3 TRANS



64 CYPR-1-SAEURE-2-COCH3 TRANS



66 CYPR-1-COOH-2-OCH3 TRANS



68 CYPR-1-SAEURE-2-OCOCH3 TRANS



70 CYPR-1-SAEURE-2-OCOCH2CH3 TRANS



72 CYPR-1-SAEURE-2-COCH2CH3 TRANS



74 CYPR-1-SAEURE-2-OCH2CH3 TRANS

STARTGEOMETRIE DER ALIPH. MONOCARBONSAEUREN 1



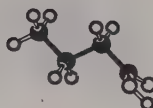
75 AWEISENSAEURE



76 ESSIGSAEURE



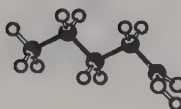
77 PROPIONSAEURE



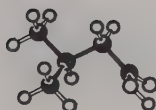
78 BUTTERSAEURE



79 iso-BUTTERSAEURE



80 n-VALERIANSAEURE

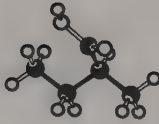


81 iso-VALERIANSAEURE

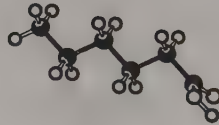


82 PYVALINSAEURE

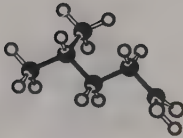
STARTGEOMETRIE DER ALIPH. MONOCARBONSAEUREN 2



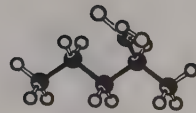
83 METHYLETHYLESSIGSAEURE



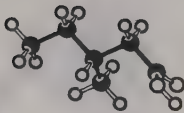
84 n-CAPRONSAEURE



85 iso-CAPRONSAEURE



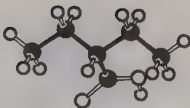
86 METHYLPROPYLESSIGSAEURE



87 METHYLETHYLPROPIONSAEURE



88 DIMETHYLETHYLESSIGSAEURE



89 DIETHYLESSIGSAEURE

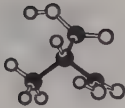
STARTGEOMETRIE DER ALIPH. DICARBONSAEUREN 1



91 MALONSAEURE



92 BERNSTEINSAEURE



93 METHYLMALONSAEURE



94 GLUTARSAEURE



95 DIMETHYLMALONSAEURE



96 ETHYLMALONSAEURE

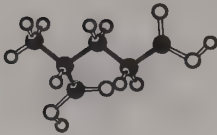
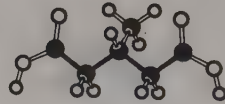


97 BRENZWEINSAEURE

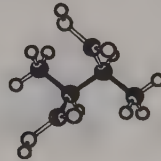
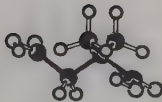
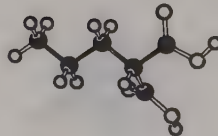


98 ADIPINSAEURE

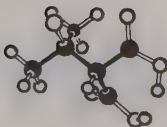
STARTGEOMETRIE DER ALIPH. DICARBONSAEUREN 2

99 α -METHYLGUTARSÄURE100 β -METHYLGUTARSÄURE

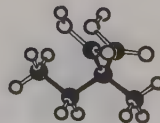
101 ETHYLBERNSTEINSÄURE

102 α,β -DIMETHYLBERNSTEINSÄURE103 α,α -DIMETHYLBERNSTEINSÄURE

104 n-PROPYLMALONSÄURE

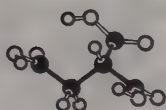


105 iso-PROPYLMALONSÄURE

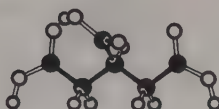


106 ETHYLMETHYLMALONSÄURE

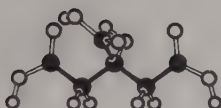
STARTGEOMETRIE DER ALIPH. TRICARBONSAEUREN 1



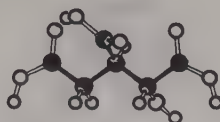
107 CARBOXYBERNSTEINSAEURE



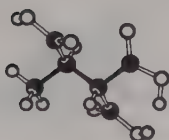
108 TRICARBALLYLSAEURE



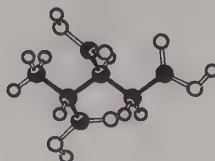
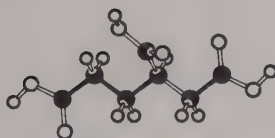
108a CITRONENSAEURE



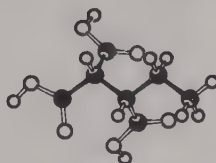
108b iso-CITRONENSAEURE



109 PROPAN-1,1,2-TRICARBONSAEURE

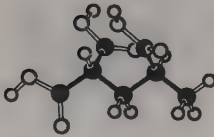
110 α -METHYLTRICARBALLYLSAEURE

111 3-CARBOXYADIPINSAEURE

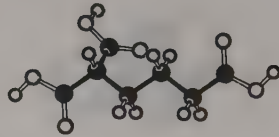


112 BUTAN-1,1,2-TRICARBONSAEURE

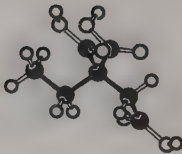
STARTGEOMETRIE DER ALIPH. TRICARBONSAEUREN 2



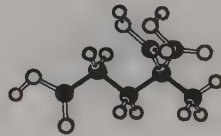
113 BUTAN-1,1,3-TRICARBONSAEURE



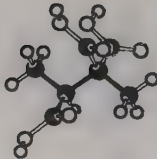
114 6-CARBOXYADIPINSÄURE



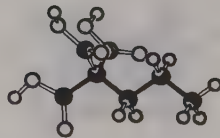
115 BUTAN-1,2,2-TRICARBONSAEURE



116 BUTAN-1,3,3-TRICARBONSAEURE



117 BUTAN-2,2,3-TRICARBONSAEURE



118 BUTAN-1,1,1-TRICARBONSAEURE

6.2. Literatur- pK_s -Werte der berechneten Aliphaten und Alicyclen

Tabelle 11: Alicyclische Monocarbonsäuren

Nummer	pK_s -Wert	Methode/Temp. ($^{\circ}C$)	Literatur
<u>1</u>	4.827	Pot. 25	1,2
<u>2</u>	4.785	Pot. 25	1,2
<u>3</u>	4.987	Pot. 25	1,2
<u>4</u>	4.907	Pot. 25	1,2

Tabelle 12: Alicyclische Dicarbonsäuren

Nr.	pK_{s1} -Wert	pK_{s2} -Wert	Methode/Temp. ($^{\circ}C$)	Literatur
<u>5</u>	1.824	5.431	Pot. 25	3
<u>6</u>	3.300	6.470	Pot. 25	4
<u>7</u>	3.649	5.130	Pot. 24	4
<u>8</u>	3.127	5.879	Pot. 25	3
<u>9</u>	3.900 (4.16)	5.889 (6.23)	Pot. 20	5
<u>10</u>	3.791 (3.94)	5.609 (5.55)	Pot. 20	5
<u>11</u>	4.030 (4.08)	5.310 (5.12)	Pot. 25	4,6
<u>12</u>	3.810 (4.11)	5.280 (5.15)	Pot. 25	4,6
<u>13</u>	3.230	4.081	Pot. 25	3
<u>14</u>	4.432 (4.43)	6.569 (6.57)	Pot. 25	4,7
<u>15</u>	3.959 (4.14)	5.854 (5.99)	Pot. 25	4,7
<u>16</u>	4.260	5.509	Pot. 25	4,7
<u>17</u>	4.319	5.420	Pot. 25	4,7
<u>18</u>	3.451	4.110	Pot. 25	3
<u>19</u>	4.340 (4.25)	6.770 (6.74)	Pot. 20	5,8
<u>20</u>	4.180 (4.20)	5.928 (5.96)	Pot. 19	5
<u>21</u>	4.102	5.460	Pot. 16	5
<u>22</u>	4.310	5.731	Pot. 19	5
<u>23</u>	4.440	5.790	Pot. 19	5
<u>24</u>	4.289	5.420	Pot. 19	5

Tabelle 13: Alicyclische Tricarbonsäuren

Nummer	pK_{s1} -Wert	pK_{s2} -Wert	pK_{s3} -Wert	Literatur
<u>26</u>	1.9	4.5	10.0	20
<u>27</u>	2.8	4.1	6.4	20

Tabelle 14: Aliphatische ungesättigte, ringanaloge Carbonsäuren

Nr.	pK_{s1} -Wert	pK_{s2} -Wert	Methode/Temp. (°C)	Literatur
<u>53</u>	4.247	--	Pot. 25	1
<u>55</u>	1.943	6.260	Pot. 25	9
<u>56</u>	3.019	4.384	Pot. 25	9

Tabelle 15: Alicyclische Monocarbonsäuren (substituierte Cyclopropan-carbonsäuren) (Methode: Pot, 25°C)

Nummer	pK_{s1} -Wert	Literatur
<u>60</u>	3.73	11
<u>61</u>	5.03	10
<u>62</u>	4.98	11
<u>63</u>	4.19	10
<u>64</u>	4.08	11
<u>65</u>	4.76	10
<u>66</u>	4.47	11
<u>67</u>	4.22	10
<u>68</u>	4.09	11
<u>69</u>	4.26	10
<u>70</u>	4.10	11
<u>73</u>	4.83	10
<u>74</u>	4.46	11

Tabelle 16: Aliphatische Monocarbonsäuren

Nummer	pK_{s1} -Wert	Methode/Temp. (°C)		Literatur
<u>75</u>	3.740	Pot.	25	11
<u>76</u>	4.756	Pot.	25	11
<u>77</u>	4.872	Pot.	25	11
<u>78</u>	4.824	Leit.	25	12
<u>79</u>	4.860	Leit.	25	12
<u>80</u>	4.860	Leit.	25	12
<u>81</u>	4.777	Leit.	25	12
<u>82</u>	5.050	Leit.	25	12
<u>83</u>	4.807	Pot.	18	12
<u>84</u>	4.879	Leit.	25	12
<u>85</u>	4.837	Pot.	20	12
<u>86</u>	4.791	Pot.	18	12
<u>87</u>	5.032	Pot.	18	12
<u>88</u>	4.836	Pot.	18	12
<u>89</u>	4.751	Leit.	18	12

Tabelle 17: Aliphatische Dicarbonsäuren

Nr.	pK_{s1} -Wert	pK_{s2} -Wert	Methode/Temp. (°C)	Literatur
<u>90</u>	1.270	4.276	Leit. 25	13
<u>91</u>	2.845	5.658	Pot. 25	3
<u>92</u>	4.196	5.595	Pot. 25	3
<u>93</u>	3.050	5.757	Pot. 25	3
<u>94</u>	4.351	5.424	Pot. 25	3
<u>95</u>	3.161	6.059	Pot. 25	14
<u>96</u>	2.987	5.833	Pot. 25	14
<u>97</u>	4.130	5.640	-- 25	11
<u>98</u>	4.418	5.412	Pot. 25	14
<u>99</u>	4.284	--	Pot. 25	14
<u>100</u>	4.248	5.225	Pot. 25	14
<u>101</u>	4.081	5.886	Leit. 25	15
<u>102</u>	3.940	6.200	Pot. 25	14
<u>103</u>	3.770	5.940	Pot. 25	14
<u>104</u>	2.996	5.845	Pot. 25	14
<u>105</u>	2.943 (2.89)	5.879 (6.45)	Pot. 25	14
<u>106</u>	2.860 (2.79)	6.413 (6.77)	Pot. 25	14

Tabelle 18: Aliphatische Tricarbonsäuren

Nummer	pK_{s1} -Wert	pK_{s2} -Wert	pK_{s3} -Wert	Literatur
<u>107</u>	2.495 (3.32)	--	--	16
<u>108</u>	4.030	5.280	6.550	17
<u>108a</u>	3.130	4.780	6.430	18
<u>108b</u>	3.287	4.714	6.396	19

6.3. Berechnete Bildungsenthalpie-Werte ΔH_f (kcal/Mol)

Tabelle 19: Grundkörper

Nummer	MINDO/3	MNDO	CNDO/2	INDO
<u>I</u>	+ 8.52	+11.21	-1451.23	-1396.19
<u>II</u>	- 8.11	-11.89	-2005.71	-1941.24
<u>III</u>	-28.10	-30.47	-2553.73	-2477.15
<u>IV</u> Sessel	-37.01	-34.10	-3083.67	-2990.19
Wanne	-35.06	-28.27	-3083.65	-2990.72
eben	-37.15	-34.77	-3085.54	-2992.79
<u>V</u>	- 6.28	-11.95	- 496.73	- 483.01
<u>VI</u>	-18.60	-19.72	-1015.75	- 986.24
<u>VII</u>	-23.65	-23.83	-1529.32	-1484.45
<u>VIII</u>	-29.34	-28.42	-2042.01	-1981.70
<u>IX</u>	-36.25	-33.06	-2554.94	-2479.21
<u>X</u>	-41.35	-37.74	-3067.98	-2976.82

Tabelle 20: Alicyclische Monocarbonsäuren

Nummer	MINDO/3	MNDO	CNDO/2	INDO
<u>1</u> Säure	- 89.85	- 76.59	-2167.37	-2030.38*
Monoanion	- 95.53	- 86.86	-2086.75	-1946.13*
<u>2</u> Säure	-100.49	- 95.54	-2735.38	-2577.34
Monoanion	-108.60	-107.29	-2647.64	-2490.31
<u>3</u> Säure	-114.43	-111.61	-3283.93	-3114.20
Monoanion	-124.83	-124.03	-3197.93	-3029.42
<u>4</u> Säure	-120.17	-115.29	-3804.29	-3619.88
Monoanion	-135.21	-128.72	-3720.49	-3538.92

Tabelle 21: Alicyclische Dicarbonsäuren

Nummer	MINDO/3	MNDO	CND0/2	IND0
<u>5</u> Säure	-164.37	-157.18	-2877.38	-2658.09*
Monoanion	-179.03	-171.94	-2803.89	-2581.04*
Dianion	-120.45	-111.92	-2636.12	-2407.01*
<u>6</u> Säure	-179.21	-159.20	-2918.91*	-2701.07*
Monoanion	-194.87	-173.35	-2894.66*	-2670.11*
Dianion	-129.32	-114.19	-2636.59*	-2412.43*
<u>7</u> Säure	-176.60	-158.73	-2879.12	-2659.48
Monoanion	-190.47	-172.04	-2804.91	-2581.47
Dianion	-130.34	-127.97	-2650.17	-2427.93
<u>8</u> Säure	-170.51	-168.50	-3452.40	-3205.45
Monoanion	-196.78	-192.06	-3373.63	-3125.71
Dianion	-116.85	-119.97	-3196.05	-2952.78
<u>9</u> Säure	-181.15	-175.18	-3447.00	-3225.20
Monoanion	-197.23	-191.89	-3458.18	-3225.64
Dianion	-128.22	-123.61	-3223.49	-2991.41
<u>10</u> Säure	-182.97	-176.94	-3456.14	-3206.05
Monoanion	-197.96	-194.08	-3391.23	-3135.33
Dianion	-137.02	-141.28	-3216.62	-2965.69
<u>11</u> Säure	-185.21	-178.73	-3467.57	-3223.32
Monoanion	-200.64	-193.38	-3411.72	-3178.32
Dianion	-145.57	-146.20	-3200.45	-2966.08
<u>12</u> Säure	-182.24	-177.70	-3464.05	-3212.07
Monoanion	-198.41	-193.27	-3390.72	-3136.38
Dianion	-143.58	-149.42	-3227.20	-2973.66
<u>13</u> Säure	-180.66	-179.50	-4001.92	-3744.23
Monoanion	-207.19	-202.90	-3922.37	-3663.69
Dianion	-129.09	-131.75	-3747.68	-3492.44
<u>14</u> Säure	-188.99	-184.77	-3999.75	-3764.40
Monoanion	-205.06	-202.43	-4036.77	-3767.25
Dianion	-136.58	-131.29	-3776.95	-3532.35

Tabelle 21 Fortsetzung

Nummer	MINDO/3	MNDO	CND0/2	INDO
<u>15</u> Säure	-193.65	-189.65	-4008.96	-3747.10
Monoanion	-211.10	-206.44	-3928.89	-3667.83
Dianion	-149.96	-153.44	-3768.64	-3508.55
<u>16</u> Säure	-197.75	-191.87	-4014.71	-3754.82
Monoanion	-211.83	-206.21	-3934.73	-3718.63
Dianion	-157.25	-157.98	-3764.09	-3503.48
<u>17</u> Säure	-193.66	-190.17	-4015.35*	-3752.26
Monoanion	-210.34	-205.92	-3934.73*	-3672.07
Dianion	-159.15	-164.12	-3780.63*	-3519.72
<u>18</u> Säure	-183.93	-180.10	-4508.51	-4238.95
Monoanion	-204.39	-198.73	-4444.74	-4171.87
Dianion	-136.62	-135.63	-4263.13	-3999.69
<u>19</u> Säure	-194.64	-189.01	-4508.51	-4293.15
Monoanion	-209.69	-204.96	-4460.06	-4180.28
Dianion	-149.71	-144.04	-4275.62	-4009.96
<u>20</u> Säure	-197.07	-192.18	-4529.68	-4247.46
Monoanion	-214.68	-207.54	-4461.14	-4174.65
Dianion	-152.28	-146.79	-4283.79	-4010.13
<u>21</u> Säure	-200.85	-194.58	-4520.52	-4244.14
Monoanion	-217.24	-209.31	-4442.52	-4167.05
Dianion	-171.66	-170.26	-4288.46	-4021.61
<u>22</u> Säure	-201.25	-193.42	-4527.10	-4248.63
Monoanion	-218.42	-209.56	-4454.56	-4176.66
Dianion	-170.72	-166.74	-4299.36	-4024.91
<u>23</u> Säure	-202.49	-195.58	-4536.56	-4246.20
Monoanion	-218.43	-209.82	-4456.24	-4167.13
Dianion	-177.85	-175.92	-4295.94	-4030.23
<u>24</u> Säure	-201.96	-192.95	-4532.94	-4248.19
Monoanion	-218.31	-207.21	-4438.96	-4170.79
Dianion	-175.19	-167.87	-4290.21	-4026.37

Tabelle 22: Alicyclische Tricarbonsäuren

Nummer		MINDO/3	MNDO	CNDO/2	INDO
<u>25</u>	Säure	-254.71	-229.99	unable	unable
	Monoanion	-283.62	-255.17	unable	-3528.51*
	Dianion	-230.61	-213.06	-3119.29*	-3100.09*
	Trianion	- 82.32	- 75.87	-3353.09*	-2829.55*
<u>26</u>	Säure	-272.31	-241.51	-4033.30*	-3720.99*
	Monoanion	-287.93	-252.89	-3943.85*	-3627.32*
	Dianion	-229.41	-196.99	-3353.26*	-3046.16*
	Trianion	- 96.96	- 77.86	-3117.59*	-2811.60*
<u>27</u>	Säure	-272.61	-242.56	-3622.08*	-3322.27*
	Monoanion	-291.36	-260.23	-3520.56*	-3216.73*
	Dianion	-237.91	-214.41	-3369.09*	-3136.80*
	Trianion	-105.04	- 96.22	-3134.21*	-2827.96*
<u>28</u>	Säure	-249.32	-244.06	-4148.31	-3843.37
	Monoanion	-268.04	-264.20	-4154.66	-3839.96
	Dianion	-212.46	-216.38	-3996.63	-3681.31
	Trianion	- 62.54	- 70.93	-3677.61	-3364.56
<u>29</u>	Säure	-262.57	-254.66	-4185.03	-3849.06
	Monoanion	-280.48	-271.63	-4130.31	-3806.62
	Dianion	-235.75	-235.87	-3988.66	-3608.56
	Trianion	- 93.68	-107.07	-3710.98	-3387.26
<u>30</u>	Säure	-286.12	-255.42	-4208.44	-3911.25
	Monoanion	-288.44	-274.63	-4238.49	-3936.49
	Dianion	-226.87	-213.32	-4125.73	-3806.49
	Trianion	- 93.94	- 89.67	-3660.75	-3476.35
<u>31</u>	Säure	-267.08	-255.98	-4148.94	-3843.47
	Monoanion	-286.37	-274.65	-4087.38	-3777.97
	Dianion	-231.78	-229.52	-4015.92	-3698.79
	Trianion	- 98.85	-105.43	-3708.43	-3393.59

Tabelle 22 Fortsetzung

Nummer		MINDO/3	MNDO	CNDO/2	INDO
<u>32</u>	Säure	-271.23	-259.22	-4184.30	-3846.32
	Monoanion	-291.24	-277.97	-4133.38	-3805.99
	Dianion	-234.43	-229.86	-4000.60	-3669.49*
	Trianion	-108.71	-118.88	-3687.19	-3370.08
<u>33</u>	Säure	-250.18	-248.80	-4722.00	-4400.56
	Monoanion	-263.81	-259.44	-4749.75	-4381.91
	Dianion	-206.04	-199.23	-4476.71	-4295.83*
	Trianion	- 60.66	- 67.51	-4235.94	-3909.46
<u>34</u>	Säure	-265.80	-260.19	-4725.80	-4375.36
	Monoanion	-238.89	-276.13	-4647.60	-4295.80
	Dianion	-239.07	-235.65	-4495.91	-4144.20
	Trianion	-105.67	-117.69	-4247.83	-3902.76
<u>35</u>	Säure	-269.04	-260.04	-4763.99	-4452.67
	Monoanion	-288.31	-275.90	-4665.00	-4349.56
	Dianion	-225.99	-212.98	-4521.86	-4201.52
	Trianion	- 95.71	- 90.95	-4343.04	-4014.85
<u>36</u>	Säure	-270.35	-262.44	-4699.11	-4381.23
	Monoanion	-290.97	-282.16	-4633.07	-4310.91
	Dianion	-253.94	-231.65	-4617.63*	-4254.94*
	Trianion	-104.97	-110.66	-4254.52	-3927.30
<u>37</u>	Säure	-276.97	-268.51	-4733.17	-4378.26
	Monoanion	-296.72	-286.03	-4677.58	-4343.67
	Dianion	-242.58	-238.56	-4544.33	-4202.81
	Trianion	-115.57	-125.23	-4263.42	-3911.73
<u>38</u>	Säure	-274.11	-268.90	-4697.93	-4379.06
	Monoanion	-293.75	-281.60	-4635.10	-4312.78
	Dianion	-246,28	-237.55	-4549.73*	-4149.44
	Trianion	-115.78	-114.30	-4248.32	-3921.40

Tabelle 22 Fortsetzung

Nummer		MIND0/3	MNDO	CND0/2	IND0
<u>39</u>	Säure	-270.28	-263.18	-4699.84	-4381.53
	Monoanion	-289.92	-281.88	-4636.43	-4313.36
	Dianion	-244.45	-242.67	-4618.80*	-4276.33*
	Trianion	-113.83	-122.22	-4268.53	-3941.42
<u>40</u>	Säure	-276.25	-268.90	-4740.99	-4386.74
	Monoanion	-294.80	-285.57	-4685.53	-4347.59
	Dianion	-251.14	-249.87	-4522.38	-4165.81
	Trianion	-125.87	-137.83	-4276.09	-3921.03
<u>41</u>	Säure	-248.73	-248.11	-5244.25	-4901.86
	Monoanion	-267.04	-264.06	-5284.94	-4907.53
	Dianion	-212.75	-208.93	-5075.57*	-4711.53*
	Trianion	- 62.77	- 66.65	-4719.54*	-4405.09*
<u>42</u>	Säure	-256.47	-250.97	-5314.06*	-4888.31
	Monoanion	-272.53	-266.67	-5239.26	-4331.38
	Dianion	-244.79	-212.53	-5058.16	-4696.23
	Trianion	-115.77	-123.99	-4827.36	-4450.01
<u>43</u>	Säure	-264.33	-256.37	-5241.75	-4888.91*
	Monoanion	-281.55	-271.52	-5146.88	-4823.52*
	Dianion	-241.28	-235.38	-5049.29	-4675.58*
	Trianion	-116.70	-119.86	-4766.76	-4463.94*
<u>44</u>	Säure	-268.81	-262.87	-5240.90	-4892.10
	Monoanion	-288.67	-280.85	-5393.16	-5035.62
	Dianion	-230.12	-221.19	-5403.26	-4936.11
	Trianion	-110.43	-112.29	-4982.06	-4412.97
<u>45</u>	Säure	-275.91	-266.34	-5391.77	-4919.53
	Monoanion	-297.39	-286.44	-5314.03	-4931.93
	Dianion	-243.77	-237.42	-5047.21	-4762.31
	Trianion	-120.84	-122.07	-4765.52	-4420.18

Tabelle 22 Fortsetzung

Nummer		MIND0/3	MND0	CND0/2	IND0
<u>46</u>	Säure	-277.90	-270.41	-5283.26	-4913.79
	Monoanion	-297.92	-287.75	-5172.31	-4929.15
	Dianion	-244.00	-232.58	-5164.39	-4698.95
	Trianion	-119.85	-117.44	-4758.47	-4412.41
<u>47</u>	Säure	-276.56	-268.42	-5385.96	-4905.85*
	Monoanion	-293.95	-283.73	-5246.47	-4823.52
	Dianion	-251.10	-246.89	-5046.14	-4733.76*
	Trianion	-113.56	-138.34	-4791.42	-4433.28*
<u>48</u>	Säure	-271.03	-262.90	-5342.38	-4914.23
	Monoanion	-291.19	-280.68	-5318.13	-4924.28
	Dianion	-240.69	-227.43	-5096.77	-4751.90
	Trianion	-120.94	-112.99	-4779.17	-4408.17
<u>49</u>	Säure	-279.26	-272.31	-5261.53	-4888.32
	Monoanion	-298.57	-289.41	-5193.91	-4852.98
	Dianion	-255.42	-252.02	-5041.08	-4659.62
	Trianion	-136.46	-142.96	-4804.28	-4436.84

Tabelle 23: Alicyclische Tetracarbonsäuren

Nummer		MIND0/3	MND0	CND0/2	IND0
<u>50</u>	Säure	-347.78	-315.54	unable	unable
	Monoanion	-367.24	-337.51	unable	unable
	Dianion	unable	-283.73	unable	unable
	Trianion	unable	-166.61	unable	unable
	Tetraanion	+ 32.73	+ 31.22	unable	unable
<u>51</u>	Säure	-353.34	-318.71	unable	unable
	Monoanion	-376.62	-340.57	unable	unable
	Dianion	-323.46	-291.15	unable	unable
	Trianion	-192.79	-174.51	unable	unable
	Tetraanion	+ 22.58	+ 23.55	unable	unable
<u>52</u>	Säure	-351.67	-318.64	unable	unable
	Monoanion	-376.17	-341.03	unable	unable
	Dianion	-320.85	-290.39	unable	unable
	Trianion	-189.57	-179.51	unable	unable
	Tetraanion	+ 25.21	+ 20.88	unable	unable

Tabelle 24: Cyclopropananalogue ungesättigte Carbonsäuren

Nummer		MINDO/3	MNDO	CNDO/2	INDO
<u>53</u>	Säure	- 82.81	- 74.25	-1539.15	-1428.99
	Monoanion	- 88.51	- 87.08	-1460.27	-1346.66
<u>54</u>	Säure	-180.51	-160.88	-2251.83	-2059.89
	Monoanion	-196.74	-175.68	-2178.49	-1983.57
	Dianion	-124.35	-117.21	-2026.96	-1827.06
<u>55</u>	Säure	-184.60	-162.28	-2255.06	-2062.30
	Monoanion	-200.10	-177.79	-2177.68	-1980.80
	Dianion	-134.48	-120.56	-2027.83	-1826.28
<u>56</u>	Säure	-178.68	-160.79	-2254.57	-2061.87
	Monoanion	-194.70	-178.17	-2183.78	-1987.63
	Dianion	-131.73	-127.80	-2024.77	-1828.67
<u>57</u>	Säure	-273.19	-237.70	-3143.22	-2846.44
	Monoanion	-293.64	-256.31*	-3078.05	unable
	Dianion	-234.79	-210.57	unable	unable
	Trianion	- 73.79	- 79.50	unable	unable
<u>58</u>	Säure	-365.70	-316.20	unable	unable
	Monoanion	-390.98	-339.65	unable	unable
	Dianion	-232.92	unable	unable	unable
	Trianion	-232.92	-186.34	unable	unable
	Tetraanion	unable	+ 26.99	unable	unable

Tabelle 25: Substituierte Cyclopropanmonocarbonsäuren

Nummer		MINDO/3	MNDO	CND0/2	INDO
<u>59</u>	Säure	- 66.40	- 42.00	-2715.27	-2496.55
	Monoanion	- 76.76	- 57.56	-2696.83*	-2476.18
<u>60</u>	Säure	- 66.18	- 43.20	-2673.01	-2460.64
	Monoanion	- 79.19	- 62.05	-2601.34	-2385.04
<u>61</u>	Säure	- 94.66	- 82.95	-2679.66	-2527.74
	Monoanion	-103.92	- 93.97	-2603.64	-2445.59
<u>62</u>	Säure	- 94.70	- 82.17	-2678.87	-2527.11
	Monoanion	-103.37	- 92.62	-2599.33	-2443.98
<u>63</u>	Säure	-127.12	-110.23	-3307.02	-3132.37*
	Monoanion	-139.99	-123.39	-3243.81*	-3068.43
<u>64</u>	Säure	-124.79	-109.57	-3205.86	-3004.73
	Monoanion	-139.30	-127.96	-3133.22	-2928.59
<u>65</u>	Säure	-102.91	- 84.21	-2790.37	-2604.64
	Monoanion	-116.32	-101.45	-2721.51	-2531.54
<u>66</u>	Säure	-112.51	- 94.52	-2813.16	-2627.08
	Monoanion	-117.99	-103.04	-2731.69	-2543.17*
<u>67</u>	Säure	-164.01	-140.03*	-3524.55	-3131.93
	Monoanion	-173.62	-155.18	-3303.22	-3051.47
<u>68</u>	Säure	-170.31	-144.52	-3370.54	-3137.91
	Monoanion	-180.71	-157.07	-3286.48*	-3055.24
<u>69</u>	Säure	-166.81	-136.94	-3873.91	-3625.91
	Monoanion	-180.55	-155.64	-3796.87*	-3545.28
<u>70</u>	Säure	-172.20	-142.01	-3880.28	-3632.14
	Monoanion	-180.83	-155.23	-3802.64*	-3559.37*
<u>71</u>	Säure	-131.44	-111.90	-3819.36	-3624.98
	Monoanion	-144.71	-125.21	-3759.72*	-3568.75
<u>72</u>	Säure	-129.87	-112.78	-3718.42	-3501.84
	Monoanion	-144.29	-129.97	-3646.32	-3426.35
<u>73</u>	Säure	-128.26	-108.52	-3347.42	-3144.36
	Monoanion	-135.70	-115.98	-3265.32	-3058.59
<u>74</u>	Säure	-126.25	-107.28	-3348.96	-3145.99
	Monoanion	-134.32	-118.22	-3269.02	-3062.54

Tabelle 26: Substituierte Cyclopropanmonocarbonsäuren
(Geometriewerte aus MINDO/3-Optimierungen)

Nummer		MINDO/3	MND0	CND0/2	IND0
<u>59</u>	Säure	- 65.58	- 32.73	-2634.26	-2422.42
	Monoanion1	- 67.29	- 43.30	-2563.42	-2347.77
	Monoanion2	- 76.77	- 49.34	-2569.67	-2354.14
<u>60</u>	Säure	- 66.18	- 36.14	-2638.14	-2425.81
	Monoanion1	- 70.07	- 49.16	-2570.85	-2354.50
	Monoanion2	- 79.20	- 56.16	-2570.47	-2354.35
<u>61</u>	Säure	- 94.66	- 74.64	-2645.24	-2493.99
	Monoanion1	- 95.78	- 80.37	-2572.71	-2417.55
	Monoanion2	-103.93	- 86.30	-2576.30	-2421.41
<u>62</u>	Säure	- 94.70	- 75.45	-2644.38	-2493.21
	Monoanion1	- 95.33	- 80.80	-2571.41	-2416.18
	Monoanion2	-102.84	- 86.30	-2573.12	-2418.13
<u>63</u>	Säure	-127.09	-104.14	-3156.39	-2955.34
	Monoanion1	-133.86	-112.86	-3089.70	-2884.87
	Monoanion2	-139.98	-117.02	-3089.74	-2885.60
<u>64</u>	Säure	-124.79	-104.47	-3160.50	-2959.23
	Monoanion1	-132.73	-115.72	-3093.33	-2888.67
	Monoanion2	-139.30	-121.76	-3093.94	-2889.87
<u>65</u>	Säure	-102.91	- 75.05	-2753.07	-2569.46
	Monoanion1	-111.17	- 92.50	-2695.96	-2507.02
	Monoanion2	-116.39	- 93.78	-2696.73	-2508.28
<u>66</u>	Säure	-112.55	- 85.82	-2785.49	-2600.11
	Monoanion1	-109.14	- 89.18	-2706.54	-2517.53
	Monoanion2	-117.80	- 94.21	-2711.52	-2523.11
<u>67</u>	Säure	-164.01	-133.27	-3321.81	-3089.22
	Monoanion1	- 99.46	-142.27	-3251.05	-3015.23
	Monoanion2	-169.35	- 84.86	-3105.63	-2869.73
<u>68</u>	Säure	-168.37	-136.86	-3327.49	-3096.79
	Monoanion1	-169.52	-143.80	-3252.49	-3018.20
	Monoanion2	-180.72	-150.15	-3256.31	-3023.12

Tabelle 26 Fortsetzung

Nummer		MIND0/3	MNDO	CND0/2	IND0
<u>70</u>	Säure	-172.20	-136.55	-3835.12	-3588.71
	Monoanion1	-174.00	-143.99	-3761.53	-3511.46
	Monoanion2	-180.85	-150.57	-3763.18	-3513.98
<u>71</u>	Säure	-131.44	-105.45	-3663.92	-3447.74
	Monoanion1	-138.67	-114.26	-3597.82	-3377.88
	Monoanion2	-144.71	-118.44	-3597.94	-3378.67
<u>72</u>	Säure	-129.44	-107.83	-3669.30	-4352.94
	Monoanion1	-137.54	-119.08	-3601.94	-3382.27
	Monoanion2	-144.28	-125.63	-3604.94	-3385.76

Tabelle 27: Aliphatische Monocarbonsäuren

Nummer	MINDO/3	MNDO	CNDO/2	INDO
<u>75</u> Säure	- 88.93	- 79.59	- 685.14	- 602.50
Monoanion	- 98.77	- 92.67	- 536.24	- 430.66
<u>76</u> Säure	-106.99	-101.07	-1211.66	-1114.72
Monoanion	-113.26	-110.08	-1129.87	-1030.51
<u>77</u> Säure	-111.29	-104.98	-1746.78	-1624.53
Monoanion	-122.87	-116.47	-1654.01	-1537.00
<u>78</u> Säure	-118.90	-110.65	-2242.30	-2114.27
Monoanion	-129.27	-121.17	-2163.56	-2032.61
<u>79</u> Säure	-110.91	-107.34	-2257.90	-2118.79
Monoanion	-121.61	-118.43	-2169.86	-2036.93
<u>80</u> Säure	-124.69	-115.23	-2754.78	-2611.43
Monoanion	-135.67	-125.96	-2676.31	-2529.91
<u>81</u> Säure	-113.72	-110.25	-2752.57	-2609.66
Monoanion	-125.05	-121.29	-2675.12	-2529.22
<u>82</u> Säure	- 98.04	-102.37	-2749.58	-2607.28
Monoanion	-114.68	-116.16	-2676.16	-2532.20
<u>83</u> Säure	-113.79	-110.43	-2772.04	-2620.47
Monoanion	-125.91	-122.13	-2680.45	-2533.70
<u>84</u> Säure	-130.66	-119.86	-3267.59	-3108.86
Monoanion	-141.95	-130.71	-3189.28	-3027.42
<u>85</u> Säure	-118.71	-113.78	-3263.42	-3105.05
Monoanion	-130.25	-124.69	-3185.60	-3024.28
<u>86</u> Säure	-118.80	-114.48	-3276.85	-3109.59
Monoanion	-131.89	-126.71	-3193.62	-3031.22
<u>87</u> Säure	-113.95	-110.56	-3263.34	-3104.81
Monoanion	-125.83	-121.74	-3186.06	-3024.66
<u>88</u> Säure	- 98.63	-104.07	-3273.73	-3111.26
Monoanion	-113.67	-115.50	-3196.43	-3033.69
<u>89</u> Säure	-112.42	-111.19	-3280.07	-3111.68
Monoanion	-124.77	-123.47	-3194.67	-3032.02

Tabelle 28: Aliphatische Dicarbonsäuren

Nummer		MINDO/3	MNDO	CNDO/2	INDO
<u>90</u>	Säure	-179.64	-170.66	-1390.45	-1224.11
	Monoanion	-206.45	-199.57	-1330.79	-1161.16
	Dianion	-112.89	-122.43	-1131.50	- 964.80
<u>91</u>	Säure	-192.38	-177.22	-2043.16	-1850.83
	Monoanion	-212.74	-201.07	-1991.32	-1711.47
	Dianion	-136.74	-134.88	-1690.88	-1502.19
<u>92</u>	Säure	-186.67	-173.75	-2490.73	-2270.84
	Monoanion	-202.42	-193.09	-2432.24	-2209.85
	Dianion	-145.04	-145.97	-2443.34	-2020.67
<u>93</u>	Säure	-189.77	-175.42	-2474.84	-2268.07
	Monoanion	-210.81	-201.41	-2384.86	-2334.45
	Dianion	-139.99	-136.30	-2202.69	-2001.80
<u>94</u>	Säure	-208.64	-184.17	-2942.64	-2730.08
	Monoanion	-217.64	-197.51	-2866.22	-2651.12
	Dianion	-174.58	-164.44	-2729.56	-2514.79
<u>95</u>	Säure	-176.86	-172.85	-3058.73	-2844.38
	Monoanion	-201.29	-199.25	-3020.27	-2785.48
	Dianion	-133.06	-134.12	-2827.75	-2592.86
<u>96</u>	Säure	-196.95	-177.30	-2965.24	-2747.21
	Monoanion	-213.13	-203.54	-2923.72	-2716.69
	Dianion	-140.08	-137.85	-2705.52	-2496.09
<u>97</u>	Säure	-190.91	-183.05	-2954.45	-2735.09
	Monoanion	-208.23	-202.35	-2876.38	-2659.06
	Dianion	-148.28	-152.00	-2726.89	-2509.28
<u>98</u>	Säure	-209.22	-192.69	-3457.23	-3225.88
	Monoanion	-223.91	-209.19	-3381.93	-3152.42
	Dianion	-186.69	-177.13	-3253.50	-3022.96
<u>99</u>	Säure	-202.37	-192.78	-3470.13	-3240.02
	Monoanion	-215.28	-204.99	-3393.50	-3158.51
	Dianion	-165.31	-163.04	-3249.05	-3016.56

Tabelle 28 Fortsetzung

Nummer		MIND0/3	MNDO	CNDO/2	INDO
<u>100</u>	Säure	-189.74	-183.07	-3451.04	-3223.43
	Monoanion	-205.42	-198.45	-3385.35	-3154.93
	Dianion	-161.53	-164.31	-3237.93	-3008.19
<u>101</u>	Säure	-199.67	-190.69	-3470.03	-3236.94
	Monoanion	-214.69	-204.20	-3390.66	-3160.25
	Dianion	-152.13	-148.65	-3242.47	-3009.19
<u>102</u>	Säure	-184.62	-183.00	-3518.86	-3289.73
	Monoanion	-196.32	-196.71	-3559.08	-3196.74
	Dianion	-135.85	-139.02	-3232.21	-2999.73
<u>103</u>	Säure	-171.20	-168.37	-3454.83	-3223.59
	Monoanion	-187.91	-185.94	-3397.57	-3160.31
	Dianion	-131.99	-139.06	-3234.13	-3000.59
<u>104</u>	Säure	-202.03	-190.59	-3486.97	-3556.22
	Monoanion	-218.42	-205.53	-3482.11	-3241.56
	Dianion	-146.33	-142.60	-3219.75	-2993.81
<u>105</u>	Säure	-179.47	-175.37	-3477.25	-3245.36
	Monoanion	-200.98	-194.23	-3435.07	-3211.33
	Dianion	-131.92	-125.04	-3216.56	-2987.75
<u>106</u>	Säure	-176.76	-170.61	-3490.12	-3259.49
	Monoanion	-192.53	-187.16	-3483.99	-3244.39
	Dianion	-119.45	-129.05	-3224.53	-2997.58

Tabelle 29: Aliphatische Tricarbonsäuren

Nummer		MINDO/3	MNDO	CNDO/2	INDO
<u>107</u>	Säure	-271.37	-254.94	-3150.25	-2871.01
	Monoanion	-298.47	-280.53	-3110.43	-2836.09
	Dianion	-245.75	-237.75	-3050.93	-2728.38
	Trianion	-101.53	- 98.43	-2688.70	-2401.75
<u>108</u>	Säure	-268.44	-253.65	-3657.69	-3541.79
	Monoanion	-294.09	-278.86	-3723.98	-3400.54
	Dianion	-235.54	-234.46	-3594.61	-3255.52
	Trianion	-117.88	-117.49	-3204.39	-2943.99
<u>109</u>	Säure	-262.57	-249.48	-3698.04	-3376.09
	Monoanion	-289.47	-278.27	-3635.94	-3334.97
	Dianion	-235.45	-230.44	-3489.51	-3195.58
	Trianion	- 91.64	- 99.76	-3232.60	-2919.72
<u>110</u>	Säure	-277.36	-267.41	-4192.37	-3866.29
	Monoanion	-294.64	-283.15	-4126.87	-3801.54
	Dianion	-240.82	-238.51	-3958.64	-3639.55
	Trianion	-115.28	-125.35	-3736.45	-3424.70
<u>111</u>	Säure	-291.45	-274.60	-1472.53	-3862.63
	Monoanion	-305.76	-285.34	-4104.74	-3788.32
	Dianion	-259.01	-246.00	-4054.84	-3697.86
	Trianion	-147.77	-147.49	-3748.97	-3435.01
<u>112</u>	Säure	-275.10	-259.64	-4370.81*	-4052.63
	Monoanion	-294.92	-276.74	-4331.73	-3991.09*
	Dianion	-226.82	-216.44	-4096.47	-3784.42
	Trianion	- 84.97	- 89.33	-3689.83	-3378.84
<u>113</u>	Säure	-278.85	-267.07	-4201.39	-3885.82
	Monoanion	-297.12	-283.25	-4170.05	-3851.46
	Dianion	-229.56	-221.61	-3940.20	-3634.12
	Trianion	-113.69	-120.30	-3746.96	-3425.08

Tabelle 29 Fortsetzung

Nummer		MINDO/3	MNDO	CNDO/2	INDO
<u>114</u>	Säure	-292.04	-274.02	-4194.05	-3880.83
	Monoanion	-310.78	-290.31	-4173.30	-3841.01
	Dianion	-238.70	-225.31	-3928.10	-3623.04
	Trianion	-145.47	-146.32	-3767.19	-3445.75
<u>115</u>	Säure	-252.89	-245.08	-4194.94	-3880.40
	Monoanion	-275.32	-266.27	-4175.65	-3852.69
	Dianion	-222.25	-219.32	-4023.73	-3700.54
	Trianion	- 75.68	- 88.09	-3732.26	-3478.23
<u>116</u>	Säure	-251.88	-252.96	-4197.53	-3883.91
	Monoanion	-260.67	-264.31	-4122.99	-3806.21
	Dianion	-208.40	-231.14	-4037.27	-3603.51
	Trianion	- 64.35	-108.85	-3753.25	-3433.26
<u>117</u>	Säure	-258.37	-248.28	-4215.17*	-3832.14
	Monoanion	-278.35	-265.43	-5157.10	-3821.25
	Dianion	-236.56	-223.56	-4076.73	-3728.70
	Trianion	-100.49	- 84.28	-3766.02	-3428.43*
<u>118</u>	Säure	-251.14	-255.76	-4225.05*	-3910.61*
	Monoanion	-270.86	-277.15	-4255.90*	-3928.32*
	Dianion	-220.97	-216.43	-4066.72*	-3735.54*
	Trianion	- 70.56	- 77.23	-3725.46*	-3408.87*
<u>108a</u>	Säure	-303.06	-286.80	-3833.98	-3683.28
	Monoanion	-337.06	-322.61	-3886.46	-3546.73
	Dianion	-267.74	-267.17	-3772.12	-3385.75
	Trianion	-160.35	-159.88	-3460.00	-3123.81
<u>108b</u>	Säure	-282.31	-255.26	-3769.36	-3614.38
	Monoanion	-307.44	-281.50	-3739.07	-3479.76
	Dianion	-252.87	-212.75	-3721.87	-3339.13
	Trianion	-133.14	-123.81	-3379.14	-3037.54

6.4. Berechnete Totalenergie-Werte TE (eV)

Tabelle 30: Aliphatische und alicyclische Grundkörper

Nummer	MINDO/3	MNDO	CNDO/2	INDO
<u>I</u>	- 468.86	- 468.24	- 706.24	- 685.08
<u>II</u>	- 625.99	- 625.48	- 944.71	- 916.89
<u>III</u>	- 783.10	- 782.53	-1182.93	-1148.31
<u>IV</u> Sessel	- 940.06	- 938.93	-1420.36	-1378.78
Wanne	- 940.06	- 938.68	-1420.33	-1378.73
eben	- 940.06	- 938.96	-1420.43	-1378.85
<u>V</u>	- 186.21	- 185.09	- 275.26	- 268.40
<u>VI</u>	- 343.15	- 341.66	- 512.20	- 498.40
<u>VII</u>	- 499.78	- 498.09	- 748.91	- 728.19
<u>VIII</u>	- 656.44	- 654.53	- 985.58	- 957.93
<u>IX</u>	- 813.10	- 810.98	-1222.26	-1187.68
<u>X</u>	- 969.78	- 967.42	-1458.97	-1417.45

Tabelle 31: Alicyclische Monocarbonsäuren

Nummer	MINDO/3	MNDO	CNDO/2	INDO
<u>1</u> Säure	-1240.86	-1219.22	-1901.64	-1827.68
Monoanion	-1227.14	-1204.79	-1878.51	-1804.39
<u>2</u> Säure	-1397.99	-1376.00	-2140.71	-2059.58
Monoanion	-1384.27	-1361.77	-2117.27	-2036.17
<u>3</u> Säure	-1554.86	-1533.08	-2378.94	-2291.04
Monoanion	-1541.24	-1518.88	-2355.57	-2267.72
<u>4</u> Säure	-1711.27	-1689.85	-2615.94	-2521.15
Monoanion	-1697.68	-1675.74	-2592.67	-2497.99

Tabelle 32: Alicyclische Dicarbonsäuren

Nummer	MINDO/3	MNDO	CNDO/2	INDO
<u>5</u> Säure	-2013.17	-1968.73	-3096.78	-2970.00
Monoanion	-1999.64	-1954.60	-3073.95	-2947.04
Dianion	-1982.87	-1937.29	-3047.04	-2919.84
<u>6</u> Säure	-2013.26	-1969.37	-3098.58	-2971.87
Monoanion	-1999.70	-1955.28	-3077.89	-2950.88
Dianion	-1982.97	-1937.68	-3047.06	-2920.07
<u>7</u> Säure	-2013.24	-1969.26	-3096.85	-2970.06
Monoanion	-1999.65	-1955.09	-3073.99	-2947.04
Dianion	-1983.48	-1937.72	-3047.65	-2920.66
<u>8</u> Säure	-2169.90	-2125.40	-3336.15	-3201.92
Monoanion	-2156.76	-2111.78	-3313.10	-3178.82
Dianion	-2139.47	-2093.55	-3285.76	-3151.68
<u>9</u> Säure	-2170.19	-2155.86	-3335.92	-3202.77
Monoanion	-2156.75	-2111.80	-3316.76	-3183.15
Dianion	-2139.62	-2094.04	-3286.95	-3153.36
<u>10</u> Säure	-2170.27	-2125.94	-3336.31	-3201.94
Monoanion	-2156.85	-2111.83	-3313.86	-3179.24
Dianion	-2140.39	-2094.42	-3286.65	-3152.24
<u>11</u> Säure	-2170.35	-2126.04	-3336.81	-3202.69
Monoanion	-2156.82	-2111.94	-3314.75	-3181.10
Dianion	-2140.60	-2094.79	-3285.95	-3152.26
<u>12</u> Säure	-2170.30	-2125.91	-3336.66	-3202.20
Monoanion	-2156.81	-2111.85	-3313.84	-3179.28
Dianion	-2140.74	-2094.71	-3287.11	-3152.59
<u>13</u> Säure	-2326.62	-2282.25	-3574.42	-3433.46
Monoanion	-2313.47	-2268.64	-3551.33	-3410.33
Dianion	-2296.22	-2250.46	-3524.11	-3383.26
<u>14</u> Säure	-2326.85	-2282.61	-3574.36	-3434.33
Monoanion	-2313.43	-2268.54	-3556.29	-3414.82
Dianion	-2296.20	-2250.81	-3524.35	-3384.99

Tabelle 32 Fortsetzung

Nummer		MINDO/3	MNDO	CNDO/2	INDO
<u>15</u>	Säure	-2282.81	-2327.06	-3574.72	-3433.58
	Monoanion	-2268.81	-2313.62	-3551.61	-3410.51
	Dianion	-2251.39	-2297.16	-3525.03	-3383.96
<u>16</u>	Säure	-2282.90	-2327.16	-3574.97	-3433.92
	Monoanion	-2268.84	-2313.61	-3551.06	-3412.71
	Dianion	-2251.71	-2297.36	-3524.83	-3383.74
<u>17</u>	Säure	-2282.81	-2327.08	-3575.00	-3433.81
	Monoanion	-2668.77	-2313.60	-3551.87	-3410.69
	Dianion	-2251.79	-2297.62	-3525.54	-3384.44
<u>18</u>	Säure	-2438.80	-2482.89	-3810.82	-3663.09
	Monoanion	-2424.92	-2469.53	-3788.43	-3640.59
	Dianion	-2407.22	-2452.63	-3760.91	-3613.44
<u>19</u>	Säure	-2439.27	-2483.26	-3810.22	-3665.44
	Monoanion	-2425.15	-2469.80	-3789.08	-3640.91
	Dianion	-2407.79	-2452.99	-3761.45	-3613.88
<u>20</u>	Säure	-2439.37	-2883.41	-3811.74	-3663.46
	Monoanion	-2425.37	-2469.91	-3789.13	-3640.66
	Dianion	-2407.90	-2453.11	-3761.80	-3613.89
<u>21</u>	Säure	-2439.54	-2483.52	-3811.35	-3663.31
	Monoanion	-2425.48	-2469.99	-3783.31	-3640.33
	Dianion	-2408.74	-2454.13	-3762.00	-3614.39
<u>22</u>	Säure	-2439.55	-2483.47	-3811.63	-3663.51
	Monoanion	-2424.53	-2470.00	-3788.85	-3640.75
	Dianion	-2408.70	-2453.98	-3762.48	-3614.53
<u>23</u>	Säure	-2439.61	-2483.65	-3812.04	-3663.40
	Monoanion	-2425.53	-2470.01	-3788.92	-3640.43
	Dianion	-2409.01	-2454.38	-3762.33	-3614.76
<u>24</u>	Säure	-2439.58	-2483.45	-3811.88	-3663.49
	Monoanion	-2425.53	-2469.90	-3788.17	-3640.50
	Dianion	-2408.89	-2554.03	-3762.08	-3614.59

Tabelle 33: Alicyclische Tricarbonsäuren

Nummer		MIND0/3	MND0	CND0/2	IND0
<u>25</u>	Säure	-2718.63	-2785.14	unable	unable
	Monoanion	-2705.32	-2772.07	unable	-4269.72
	Dianion	-2688.26	-2756.07	-4245.35	-4064.99
	Trianion	-2667.06	-2735.96	-4214.16	-4033.62
<u>26</u>	Säure	-2719.59	-2785.64	-4311.25	-4131.19
	Monoanion	-2705.51	-2771.97	-4287.73	-4107.49
	Dianion	-2688.20	-2755.38	-4242.48	-4062.63
	Trianion	-2667.70	-2736.05	-4212.62	-4032.84
<u>27</u>	Säure	-2719.61	-2785.69	-4293.42	-4113.90
	Monoanion	-2705.83	-2772.29	-4269.38	-4089.69
	Dianion	-2688.57	-2756.13	-4243.17	-4066.58
	Trianion	-2668.05	-2736.84	-4213.35	-4033.55
<u>28</u>	Säure	-2875.00	-2941.99	-4530.67	-4344.68
	Monoanion	-2861.05	-2928.70	-4511.31	-4324.89
	Dianion	-2843.88	-2912.46	-4485.82	-4298.37
	Trianion	-2822.61	-2891.99	-4451.35	-4264.99
<u>29</u>	Säure	-2875.58	-2942.45	-4532.27	-4344.93
	Monoanion	-2861.59	-2929.02	-4510.26	-4323.45
	Dianion	-2844.89	-2913.31	-4484.47	-4295.22
	Trianion	-2823.96	-2893.56	-4452.79	-4265.98
<u>30</u>	Säure	-2875.82	-2942.49	-4533.78	-4347.62
	Monoanion	-2861.49	-2929.15	-4514.95	-4329.08
	Dianion	-2844.50	-2912.33	-4490.42	-4303.80
	Trianion	-2823.97	-2892.80	-4450.61	-4269.46
<u>31</u>	Säure	-2875.78	-2942.51	-4530.70	-4344.68
	Monoanion	-2861.85	-2929.15	-4508.39	-4322.20
	Dianion	-2844.72	-2913.03	-4485.66	-4299.13
	Trianion	-2824.19	-2893.43	-4452.68	-4266.26

Tabelle 33 Fortsetzung

Nummer		MINDO/3	MNDO	CNDO/2	INDO
<u>32</u>	Säure	-2875.96	-2942.65	-4532.24	-4344.81
	Monoanion	-2862.06	-2929.30	-4510.39	-4323.42
	Dianion	-2844.83	-2913.05	-4484.99	-4297.86
	Trianion	-2824.61	-2894.07	-4451.76	-4265.24
<u>33</u>	Säure	-3031.45	-3098.44	-4769.99	-4577.02
	Monoanion	-3017.28	-3084.74	-4751.55	-4556.57
	Dianion	-3000.01	-3067.96	-4720.07	-4531.48*
	Trianion	-2973.94	-3048.08	-4689.99	-4496.81
<u>34</u>	Säure	-3032.13	-3098.93	-4770.15	-4575.93
	Monoanion	-3018.15	-3085.46	-4747.12	-4552.84
	Dianion	-3001.44	-3069.54	-4720.91	-4526.63
	Trianion	-2980.89	-3050.26	-4690.51	-4496.52
<u>35</u>	Säure	-3032.27	-3098.93	-4771.81	-4579.28
	Monoanion	-3018.43	-3085.45	-4747.88	-4555.17
	Dianion	-3000.87	-3068.56	-4722.03	-4529.11
	Trianion	-2980.46	-3049.10	-4694.64	-4501.38
<u>36</u>	Säure	-3032.33	-3099.03	-4768.99	-4576.18
	Monoanion	-3018.46	-3085.72	-4746.49	-4553.49
	Dianion	-3001.30	-3069.37	-4726.19	-4531.43*
	Trianion	-2980.86	-3049.95	-4690.80	-4497.58
<u>37</u>	Säure	-3032.61	-3099.29	-4770.47	-4576.05
	Monoanion	-3018.70	-3085.89	-4748.42	-4554.91
	Dianion	-3001.59	-3069.66	-4723.00	-4529.17
	Trianion	-2981.32	-3058.58	-4691.19	-4496.91
<u>38</u>	Säure	-3032.49	-3099.31	-4768.95	-4576.09
	Monoanion	-3018.58	-3085.70	-4746.54	-4553.57
	Dianion	-3001.75	-3069.62	-4723.24	-4526.85
	Trianion	-2981.33	-3050.11	-4690.53	-4497.32

Tabelle 33 Fortsetzung

Nummer		MINDO/3	MNDO	CND0/2	INDO
<u>39</u>	Säure	-3032.32	-3099.06	-4769.03	-4576.20
	Monoanion	-3013.41	-3085.71	-4746.64	-4553.60
	Dianion	-3001.67	-3069.84	-4727.29	-4532.36*
	Trianion	-2981.25	-3050.45	-4691.41	-4498.19
<u>40</u>	Säure	-3032.58	-3099.31	-4770.81	-4576.42
	Monoanion	-3018.62	-3085.87	-4748.77	-4555.08
	Dianion	-3001.96	-3070.16	-4722.06	-4527.56
	Trianion	-2981.77	-3051.13	-4691.74	-4497.31
<u>41</u>	Säure	-3187.80	-3254.65	-5007.07	-4806.94
	Monoanion	-3173.83	-3241.06	-4989.20	-4787.54
	Dianion	-3156.71	-3224.64	-4960.48	-4759.53*
	Trianion	-3135.44	-3204.29	-4925.40	-4726.48
<u>42</u>	Säure	-3188.13	-3254.78	-5010.10	-4806.35
	Monoanion	-3174.06	-3241.29	-4987.22	-4784.26
	Dianion	-3158.10	-3224.79	-4959.73	-4758.74
	Trianion	-3137.74	-3206.87	-4930.08	-4728.43
<u>43</u>	Säure	-3188.47	-3255.01	-5006.97	-4806.38*
	Monoanion	-3174.46	-3241.50	-4983.21	-4783.90
	Dianion	-3157.95	-3225.77	-4959.34	-4757.85*
	Trianion	-3137.78	-3206.59	-4927.45	-4729.03*
<u>44</u>	Säure	-3188.67	-3255.29	-5006.93	-4806.50
	Monoanion	-3174.76	-3241.91	-4993.89	-4793.10
	Dianion	-3157.46	-3225.15	-4970.35	-4769.14
	Trianion	-3137.51	-3206.27	-4936.79	-4726.82
<u>45</u>	Säure	-3188.98	-3255.44	-5013.47	-4807.70
	Monoanion	-3175.14	-3242.15	-4990.46	-4788.60
	Dianion	-3158.05	-3225.86	-4959.25	-4761.61
	Trianion	-3137.96	-3206.69	-4927.40	-4726.13

Tabelle 33 Fortsetzung

Nummer		MINDO/3	MNDO	CNDO/2	INDO
<u>46</u>	Säure	-3189.06	-3255.62	-5008.77	-4807.45
	Monoanion	-3175.17	-3242.21	-4984.32	-4788.48
	Dianion	-3158.06	-3225.65	-4964.33	-4758.86
	Trianion	-3137.92	-3206.48	-4927.09	-4726.80
<u>47</u>	Säure	-3189.00	-3255.53	-5013.22	-4807.11*
	Monoanion	-3174.99	-3242.03	-4987.53	-4783.90*
	Dianion	-3158.37	-3226.27	-4959.21	-4759.47*
	Trianion	-3138.51	-3207.40	-4928.52	-4727.70*
<u>48</u>	Säure	-3188.76	-3255.29	-5011.33	-4807.47
	Monoanion	-3174.87	-3241.90	-4990.64	-4788.28
	Dianion	-3157.92	-3225.42	-4961.40	-4761.16
	Trianion	-3137.96	-3206.30	-4927.99	-4726.61
<u>49</u>	Säure	-3189.12	-3255.70	-5007.82	-4806.35
	Monoanion	-3175.90	-3242.28	-4985.25	-4785.18
	Dianion	-3158.56	-3226.49	-4958.99	-4757.15
	Trianion	-3138.64	-3207.60	-4929.08	-4727.86

Tabelle 34: Alicyclische Tetracarbonsäuren

Nummer		MIND0/3	MND0	CND0/2	IND0
<u>50</u>	Säure	-3469.05	-3557.76	unable	unable
	Monoanion	-3455.13	-3544.45	unable	unable
	Dianion	unable	-3527.95	unable	unable
	Trianion	unable	-3508.73	unable	unable
	Tetraanion	-3393.49	-3485.96	unable	unable
<u>51</u>	Säure	-3469.29	-3557.80	unable	unable
	Monoanion	-3455.54	-3544.58	unable	unable
	Dianion	-3438.47	-3528.27	unable	unable
	Trianion	-3418.04	-3509.05	unable	unable
	Tetraanion	-3393.93	-3486.30	unable	unable
<u>52</u>	Säure	-3469.22	-3557.80	unable	unable
	Monoanion	-3455.52	-3544.60	unable	unable
	Dianion	-3438.35	-3528.24	unable	unable
	Trianion	-3417.90	-3509.28	unable	unable
	Tetraanion	-3393.82	-3486.41	unable	unable

Tabelle 35: Cyclopropananalogue ungesättigte Carbonsäuren

Nummer	MINDO/3	MNDO	CNDO/2	INDO
<u>53</u> Säure	-1062.60	-1084.52	-1659.96	-1593.42
Monoanion	-1048.07	-1070.91	-1636.91	-1570.22
<u>54</u> Säure	-1813.02	-1857.09	-2855.22	-2735.88
Monoanion	-1798.96	-1843.56	-2832.39	-2712.93
Dianion	-1781.05	-1826.86	-2806.18	-2686.51
<u>55</u> Säure	-1813.19	-1857.28	-2855.35	-2735.99
Monoanion	-1799.10	-1843.66	-2832.36	-2712.81
Dianion	-1781.49	-1827.01	-2806.34	-2686.47
<u>56</u> Säure	-1812.94	-1857.08	-2855.33	-2735.97
Monoanion	-1798.87	-1843.67	-2832.62	-2713.11
Dianion	-1781.37	-1827.32	-2806.09	-2686.58
<u>57</u> Säure	-2563.22	-2629.70	-4058.21	unable
Monoanion	-2549.34	-2615.49	-4035.75*	unable
Dianion	-2532.03	-2599.72	unable	unable
Trianion	-2510.72	-2579.88	unable	unable
<u>58</u> Säure	-3313.42	-3401.49	unable	unable
Monoanion	-3299.75	-3888.30	unable	unable
Dianion	-3278.13	unable	unable	unable
Trianion	unable	unable	unable	unable
Tetraanion	unable	unable	unable	unable

Tabelle 36: Substituierte Cyclopropanmonocarbonsäuren

Nummer		MINDO/3	MNDO	CNDO/2	INDO
<u>59</u>	Säure	-1522.82	-1560.59	-2387.23	-2292.47
	Monoanion	-1508.50	-1547.10	-2361.27*	-2271.95
<u>60</u>	Säure	-1522.81	-1560.64	-2385.39	-2290.92
	Monoanion	-1508.61	-1547.29	-2362.65	-2267.99
<u>61</u>	Säure	-1375.93	-1397.38	-2138.30	-2057.43
	Monoanion	-1361.56	-1383.69	-2115.63	-2034.23
<u>62</u>	Säure	-1375.30	-1397.35	-2138.26	-2057.40
	Monoanion	-1361.54	-1383.63	-2115.17	-2034.16
<u>63</u>	Säure	-1813.87	-1846.92	-2835.25	-2721.85*
	Monoanion	-1799.66	-1833.33	-2807.89*	-2703.24
<u>64</u>	Säure	-1813.77	-1846.90	-2830.87	-2720.11
	Monoanion	-1799.63	-1833.96	-2808.08	-2697.17
<u>65</u>	Säure	-1685.95	-1717.89	-2637.69	-2533.86
	Monoanion	-1671.75	-1704.47	-2615.07	-2511.05
<u>66</u>	Säure	-1686.35	-1718.34	-2638.68	-2534.84
	Monoanion	-1671.83	-1704.54	-2615.51	-2511.61*
<u>67</u>	Säure	-2155.12*	-2168.37	-3339.28	-3198.93
	Monoanion	-2110.77	-2155.16	-3310.64	-3175.60
<u>68</u>	Säure	-2125.39	-2168.86	-3332.60	-3198.99
	Monoanion	-2111.08	-2155.24	-3308.01*	-3175.76
<u>69</u>	Säure	-2281.65	-2324.87	-3568.87	-3428.33
	Monoanion	-2267.48	-2311.42	-3544.17*	-3405.19
<u>70</u>	Säure	-2281.88	-2324.99	-3569.14	-3428.70
	Monoanion	-2267.49	-2311.40	-3544.43*	-3403.94*
<u>71</u>	Säure	-1970.46	-2003.33	-3071.91	-2947.11
	Monoanion	-1956.27	-1989.65	-3055.98*	-2933.11
<u>72</u>	Säure	-1970.39	-2003.28	-3067.53	-2949.85
	Monoanion	-1956.26	-1989.86	-3044.77	-2926.94
<u>73</u>	Säure	-1843.45	-1875.18	-2876.28	-2765.95
	Monoanion	-1829.00	-1861.34	-2853.09	-2742.09
<u>74</u>	Säure	-1843.36	-1875.28	-2876.35	-2765.52
	Monoanion	-1828.94	-1861.44	-2853.25	-2742.26

Tabelle 37: Aliphatische Monocarbonsäuren

Nummer		MINDO/3	MNDO	CNDO/2	INDO
<u>75</u>	Säure	- 779.42	- 801.00	-1233.27	-1180.51
	Monoanion	- 763.64	- 786.43	-1207.24	-1153.42
<u>76</u>	Säure	- 936.75	- 957.77	-1470.60	-1410.90
	Monoanion	- 922.27	- 943.99	-1447.42	-1387.61
<u>77</u>	Säure	-1093.36	-1114.35	-1707.51	-1641.18
	Monoanion	-1079.10	-1100.29	-1684.75	-1617.75
<u>78</u>	Säure	-1250.10	-1270.67	-1944.17	-1870.60
	Monoanion	-1235.78	-1256.96	-1921.12	-1847.42
<u>79</u>	Säure	-1249.75	-1270.53	-1944.85	-1870.79
	Monoanion	-1235.45	-1256.83	-1921.39	-1847.60
<u>80</u>	Säure	-1406.76	-1427.11	-2180.83	-2100.34
	Monoanion	-1392.47	-1413.41	-2157.79	-2077.16
<u>81</u>	Säure	-1406.28	-1426.89	-2180.74	-2100.26
	Monoanion	-1392.01	-1413.21	-2157.74	-2077.13
<u>82</u>	Säure	-1405.60	-1426.55	-2181.14	-2100.16
	Monoanion	-1391.56	-1412.99	-2157.78	-2077.26
<u>83</u>	Säure	-1407.29	-1426.90	-2181.58	-2100.73
	Monoanion	-1392.05	-1413.24	-2157.97	-2077.33
<u>84</u>	Säure	-1563.43	-1583.55	-2417.51	-2330.08
	Monoanion	-1549.15	-1569.86	-2394.47	-2306.91
<u>85</u>	Säure	-1562.91	-1583.28	-2417.33	-2329.92
	Monoanion	-1548.64	-1569.60	-2394.31	-2306.78
<u>86</u>	Säure	-1562.91	-1583.32	-2417.91	-2330.12
	Monoanion	-1548.71	-1569.68	-2394.66	-2307.08
<u>87</u>	Säure	-1562.70	-1583.15	-2417.32	-2329.91
	Monoanion	-1548.83	-1569.74	-2394.06	-2306.79
<u>88</u>	Säure	-1562.12	-1582.07	-2417.77	-2330.19
	Monoanion	-1557.67	-1569.58	-2394.78	-2307.19
<u>89</u>	Säure	-1562.76	-1583.18	-2418.05	-2330.21
	Monoanion	-1548.50	-1569.54	-2394.71	-2307.11

Tabelle 38: Aliphatische Dicarbonsäuren

Nummer	MINDO/3	MNDO	CND0/2	IND0
<u>90</u> Säure	-1529.69	-1573.36	-2428.29	-2322.56
Monoanion	-1516.09	-1560.45	-2406.04	-2300.19
Dianion	-1497.27	-1542.94	-2377.76	-2272.04
<u>91</u> Säure	-1686.65	-1729.88	-2662.41	-2557.92
Monoanion	-1672.75	-1716.87	-2649.12	-2532.24
Dianion	-1654.73	-1699.72	-2616.45	-2503.52
<u>92</u> Säure	-1842.81	-1885.98	-2904.85	-2784.31
Monoanion	-1828.73	-1872.65	-2882.68	-2762.03
Dianion	-1811.48	-1856.44	-2854.85	-2734.18
<u>93</u> Säure	-1842.77	-1886.05	-2904.16	-2784.20
Monoanion	-1829.02	-1873.01	-2880.62	-2762.32*
Dianion	-1811.23	-1856.02	-2853.08	-2733.36
<u>94</u> Säure	-2000.17	-2042.67	-3138.89	-3012.40
Monoanion	-1985.80	-2029.08	-3115.93	-2989.34
Dianion	-1969.04	-2013.48	-3090.37	-2963.79
<u>95</u> Säure	-1998.80	-2042.18	-3143.92	-3017.36
Monoanion	-1985.09	-2029.16	-3122.61	-2995.17
Dianion	-1967.06	-2012.17	-3094.63	-2967.17
<u>96</u> Säure	-1999.67	-2042.37	-3139.24	-3013.15
Monoanion	-1985.61	-2029.35	-3118.43	-2992.18
Dianion	-1967.67	-2012.33	-3089.33	-2962.98
<u>97</u> Säure	-1999.41	-2042.62	-3139.40	-3012.62
Monoanion	-1985.39	-2029.29	-3116.37	-2989.68
Dianion	-1968.02	-2012.94	-3090.25	-2963.55
<u>98</u> Säure	-2156.61	-2199.28	-3375.64	-3242.08
Monoanion	-2142.48	-2185.83	-3352.74	-3219.26
Dianion	-2125.37	-2170.28	-3327.53	-3194.00
<u>99</u> Säure	-2156.31	-2199.27	-3376.20	-3242.69
Monoanion	-2142.11	-2185.64	-3353.24	-3219.51
Dianion	-2125.18	-2169.67	-3327.33	-3193.73

Tabelle 38 Fortsetzung

Nummer		MINDO/3	MNDO	CNDO/2	INDO
<u>100</u>	Säure	-2155.76	-2199.38	-3375.03	-3241.97
	Monoanion	-2141.68	-2185.37	-3352.88	-3219.36
	Dianion	-2125.01	-2169.72	-3326.85	-3193.19
<u>101</u>	Säure	-2156.19	-2199.20	-3376.19	-3242.56
	Monoanion	-2142.08	-2185.62	-3353.11	-3219.60
	Dianion	-2124.60	-2169.04	-3327.01	-3193.41
<u>102</u>	Säure	-2155.54	-2198.86	-3378.31	-3244.85
	Monoanion	-2141.28	-2184.86	-3360.42	-3221.18
	Dianion	-2123.90	-2168.02	-3326.60	-3192.99
<u>103</u>	Säure	-2154.96	-2198.23	-3375.54	-3241.98
	Monoanion	-2140.92	-2184.82	-3353.41	-3219.60
	Dianion	-2123.73	-2168.63	-3326.67	-3193.03
<u>104</u>	Säure	-2156.30	-2199.19	-3376.93	-3243.40
	Monoanion	-2142.24	-2185.67	-3357.08	-3223.12
	Dianion	-2124.35	-2168.78	-3326.07	-3192.74
<u>105</u>	Säure	-2155.32	-2198.53	-3376.51	-3242.80
	Monoanion	-2141.49	-2185.18	-3355.04	-3221.81
	Dianion	-2123.73	-2168.02	-3216.56	-3192.48
<u>106</u>	Säure	-2155.20	-2198.32	-3377.07	-3243.54
	Monoanion	-2140.43	-2184.88	-3357.16	-3223.24
	Dianion	-2123.19	-2168.19	-3326.27	-3192.90

Tabelle 39: Aliphatische Tricarbonsäuren

Nummer		MINDO/3	MNDO	CNDO/2	INDO
<u>107</u>	Säure	-2592.67	-2658.31	-4097.80	-3925.44
	Monoanion	-2579.08	-2645.26	-4076.43	-3904.28
	Dianion	-2562.75	-2629.23	-4054.21	-3881.79
	Trianion	-2541.01	-2607.85	-4018.87	-3846.17
<u>108</u>	Säure	-2748.95	-2814.50	-4334.24	-4162.70
	Monoanion	-2735.30	-2801.43	-4317.47	-4136.94
	Dianion	-2717.99	-2785.33	-4292.23	-4111.00
	Trianion	-2698.13	-2766.10	-4255.67	-4077.86
<u>109</u>	Säure	-2748.70	-2814.32	-4335.99	-4155.52
	Monoanion	-2735.10	-2801.40	-4313.66	-4134.09
	Dianion	-2717.99	-2785.62	-4287.67	-4108.41
	Trianion	-2696.99	-2765.33	-4256.89	-4076.81
<u>110</u>	Säure	-2905.75	-2971.34	-4571.86	-4384.95
	Monoanion	-2891.81	-2957.85	-4549.38	-4362.51
	Dianion	-2874.42	-2941.75	-4522.45	-4335.84
	Trianion	-2854.43	-2922.68	-4493.18	-4306.89
<u>111</u>	Säure	-2906.36	-2971.65	-4571.00	-4384.79
	Monoanion	-2892.39	-2957.95	-4548.42	-4361.93
	Dianion	-2875.43	-2942.08	-4526.62	-4338.37
	Trianion	-2855.85	-2923.64	-4493.72	-4307.33
<u>112</u>	Säure	-2905.65	-2970.83	-4571.58*	-4393.03
	Monoanion	-2891.75	-2956.78	-4558.27	-4371.89*
	Dianion	-2874.03	-2940.79	-4528.43	-4342.12
	Trianion	-2853.11	-2921.12	-4491.13	-4304.90
<u>113</u>	Säure	-2905.81	-2971.32	-4572.25	-4385.80
	Monoanion	-2891.84	-2957.86	-4551.43	-4364.67
	Dianion	-2874.15	-2941.02	-4521.65	-4335.61
	Trianion	-2854.36	-2922.46	-4493.63	-4306.90

Tabelle 39 Fortsetzung

Nummer		MINDO/3	MNDO	CNDO/2	INDO
<u>114</u>	Säure	-2906.95	-2971.62	-4571.94	-4385.58
	Monoanion	-2892.43	-2958.16	-4551.14	-4364.65
	Dianion	-2874.54	-2941.18	-4521.12	-4335.13
	Trianion	-2859.74	-2923.59	-4494.51	-4307.80
<u>115</u>	Säure	-2904.69	-2970.37	-4571.97	-4385.56
	Monoanion	-2890.90	-2957.12	-4551.50	-4364.72
	Dianion	-2873.83	-2940.94	-4525.27	-4338.49
	Trianion	-2852.71	-2921.06	-4492.99	-4307.74*
<u>116</u>	Säure	-2904.93	-2970.71	-4572.09	-4385.72
	Monoanion	-2891.03	-2957.04	-4549.22	-4362.71
	Dianion	-2874.45	-2941.16	-4525.86	-4336.21
	Trianion	-2853.79	-2921.54	-4493.91	-4307.26
<u>117</u>	Säure	-2904.61	-2970.51	-4572.63	-4385.64
	Monoanion	-2890.70	-2955.08	-4550.69	-4363.36
	Dianion	-2873.78	-2941.10	-4521.57	-4339.70
	Trianion	-2852.49	-2920.90	-4494.46	-4307.53*
<u>118</u>	Säure	-2905.41	-2970.89	-4573.28*	-4386.87*
	Monoanion	-2891.59	-2957.59	-4554.98*	-4368.00*
	Dianion	-2873.96	-2940.82	-4527.15*	-4340.00*
	Trianion	-2851.92	-2920.59	-4492.46*	-4306.20*
<u>108a</u>	Säure	-3060.11	-3136.36	-4836.48	-4641.94
	Monoanion	-3046.82	-3123.15	-4819.11	-4616.38
	Dianion	-3029.05	-3107.20	-4794.52	-4589.76
	Trianion	-3009.63	-3088.38	-4761.34	-4558.76
<u>108b</u>	Säure	-3059.21	-3135.02	-4833.68	-4638.95
	Monoanion	-3045.53	-3121.99	-4817.06	-4613.47
	Dianion	-3028.40	-3104.84	-4792.34	-4587.74
	Trianion	-3008.45	-3086.82	-4757.84	-4555.02

6.5. Konformationsanalyse (Werte in kcal/Mol)

Tabelle 40: Alicyclische Dicarbonsäuren

Nummer	MINDO/3	MNDO	CNDO/2	INDO
5 - 6	14.76	2.08	41.51	43.12
5 - 7	12.22	1.61	1.61	1.38
8 - 9	10.61	6.69	-5.30	19.60
8 - 10	12.45	8.53	3.69	0.46
8 - 11	14.76	10.38	15.22	17.76
8 - 12	11.76	9.22	11.76	6.46
13 - 14	8.30	5.30	-2.31	20.06
13 - 15	12.91	10.15	6.91	2.77
13 - 16	14.99	12.45	12.68	10.61
13 - 17	12.91	10.61	13.38	8.07
18 - 19	10.84	8.53	0.00	54.19
18 - 20	13.14	11.99	21.22	8.53
18 - 21	17.07	14.53	12.22	5.07
18 - 22	17.30	13.38	18.68	9.69
18 - 23	18.68	15.45	28.13	7.15
18 - 24	17.99	12.91	24.44	9.22

Tabelle 41: Alicyclische Tricarbonsäuren

Nummer	MIND0/3	MND0	CND0/2	IND0
25 - 26	-0.92	0.23	--	--
25 - 27	-0.46	1.38	--	--
28 - 29	13.38	10.61	36.90	5.77
28 - 30	18.91	11.53	60.19	67.80
28 - 31	17.99	11.99	0.69	0.00
28 - 32	22.14	15.22	36.21	3.00
33 - 34	15.68	11.30	3.69	-25.14
33 - 35	18.91	11.30	41.97	52.12
33 - 36	20.29	13.61	-23.06	-19.37
33 - 37	26.75	19.60	11.07	-22.37
33 - 38	23.98	20.06	-23.98	-21.45
33 - 39	20.06	14.30	-22.14	-18.91
33 - 40	26.06	20.06	18.91	-13.84
41 - 42	7.61	3.00	69.87	-13.61
41 - 43	15.45	8.30	-2.31	-12.91
41 - 44	20.06	14.76	-3.23	-9.92
41 - 45	27.21	18.22	147.59	17.53
41 - 46	29.06	22.37	39.20	11.76
41 - 47	27.67	20.29	141.83	3.92
41 - 48	22.14	14.76	98.24	12.22
41 - 49	30.44	24.21	17.31	-13.61

Tabelle 42: Alicyclische Tetracarbonsäuren

Nummer	MINDO/3	MNDO	CNDO/2	INDO
50 - 51	5.53	3.23	--	--
50 - 52	3.92	3.23	--	--

Tabelle 43: Cyclopropananalogue ungesättigte Carbonsäuren

Nummer	MINDO/3	MNDO	CNDO/2	INDO
54 - 55	3.92	4.38	3.00	2.54
54 - 56	-1.84	-0.23	2.54	2.08

Tabelle 44: Aliphatische Monocarbonsäuren

Nummer	MINDO/3	MNDO	CNDO/2	INDO
78 - 79	-8.07	-3.23	15.68	4.38
80 - 81	-11.07	-5.07	-2.08	-1.84
80 - 82	-26.75	-12.91	4.61	-4.15
80 - 83	-10.84	-4.84	17.30	8.99
84 - 85	-11.99	-2.77	-4.15	-3.69
84 - 86	-11.99	-5.30	9.22	0.92
84 - 87	-16.83	-9.22	-4.38	-3.92
84 - 88	-30.21	-34.13	0.00	2.54
84 - 89	-15.45	-8.53	12.45	3.00

Tabelle 45: Aliphatische Dicarbonsäuren

Nummer	MINDO/3	MNDO	CNDO/2	INDO
92 - 93	-0.92	1.61	-15.91	-2.54
94 - 95	-31.59	-11.30	116.00	114.38
94 - 96	-11.53	-6.92	8.07	17.30
94 - 97	-17.53	-1.15	11.76	5.07
98 - 99	-6.92	-0.23	12.91	14.07
98 - 100	-19.60	2.31	-14.07	-2.54
98 - 101	-9.69	-1.84	12.68	11.07
98 - 102	-24.68	-9.69	61.57	63.88
98 - 103	-38.05	-24.21	-2.31	-2.41
98 - 104	-7.15	-2.08	29.75	30.44
98 - 105	-230.38	-423.17	-199.94	-124.38
98 - 106	-32.52	-22.14	32.98	33.67

Tabelle 46: Aliphatische Tricarbonsäuren

Nummer	MINDO/3	MNDO	CNDO/2	INDO
108 - 109	-5.77	-4.14	40.36	-165.58
110 - 111	14.07	7.15	-19.83	-3.69
110 - 112	-2.31	-11.76	-10.84	186.33
110 - 113	1.38	-0.46	8.99	19.60
110 - 114	24.44	6.46	1.84	14.53
110 - 115	-24.44	-22.37	2.54	14.07
110 - 116	-18.91	-14.53	5.30	17.76
110 - 117	-26.29	-19.14	6.23	15.91

6.6. Differenzen der berechneten Totalenergien von Säuren und korrespondierenden Anionen (Werte in kcal/Mol)

Tabelle 47: Alicyclische Monocarbonsäuren

Nummer	MINDO/3	MNDO	CNDO/2	INDO
<u>1</u> ΔTE1	-332.64	-316.27	-533.19	-536.88
<u>2</u> ΔTE1	-328.03	-314.89	-540.34	-539.65
<u>3</u> ΔTE1	-327.34	-313.97	-538.73	-537.57
<u>4</u> ΔTE1	-325.26	-319.45	-536.42	-533.88

Tabelle 48: Alicyclische Dicarbonsäuren

Nummer	MINDO/3	MNDO	CNDO/2	INDO
<u>5</u> ΔTE1	-325.85	-312.02	-526.48	-529.48
ΔTE2	-399.19	-386.73	-620.57	-627.26
<u>6</u> ΔTE1	-324.93	-312.71	-477.13	-484.05
ΔTE2	-405.87	-385.81	-720.97	-710.51
<u>7</u> ΔTE1	-326.77	-313.40	-527.17	-530.86
ΔTE2	-400.57	-372.90	-607.43	-608.35
<u>8</u> ΔTE1	-314.09	-303.02	-531.65	-532.71
ΔTE2	-420.40	-398.72	-630.48	-625.88
<u>9</u> ΔTE1	-324.24	-309.94	-441.85	-452.46
ΔTE2	-409.56	-395.03	-687.45	-686.99
<u>10</u> ΔTE1	-325.39	-309.48	-517.72	-523.48
ΔTE2	-401.49	-379.58	-627.49	-622.65
<u>11</u> ΔTE1	-325.16	-312.02	-508.73	-497.89
ΔTE2	-395.50	-374.05	-664.16	-665.08
<u>12</u> ΔTE1	-324.24	-311.09	-526.25	-528.56
ΔTE2	-395.27	-370.59	-616.42	-615.50

Tabelle 48 Fortsetzung

Nummer		MIND0/3	MNDO	CND0/2	IND0
<u>13</u>	$\Delta TE1$	-313.86	-303.25	-532.48	-533.40
	$\Delta TE2$	-419.35	-397.80	-627.72	-624.26
<u>14</u>	$\Delta TE1$	-324.47	-309.48	-415.79	-449.92
	$\Delta TE2$	-408.85	-397.34	-736.57	-687.91
<u>15</u>	$\Delta TE1$	-322.85	-309.94	-532.94	-532.02
	$\Delta TE2$	-401.72	-379.58	-612.96	-612.27
<u>16</u>	$\Delta TE1$	-324.24	-312.48	-551.39	-489.12
	$\Delta TE2$	-395.03	-374.74	-604.89	-668.08
<u>17</u>	$\Delta TE1$	-323.78	-310.86	-533.40	-533.17
	$\Delta TE2$	-391.58	-368.51	-607.20	-605.35
<u>18</u>	$\Delta TE1$	-320.09	-308.09	-516.57	-518.87
	$\Delta TE2$	-408.18	-389.73	-634.41	-626.11
<u>19</u>	$\Delta TE1$	-325.62	-310.40	-501.35	-565.69
	$\Delta TE2$	-400.34	-387.66	-637.18	-623.34
<u>20</u>	$\Delta TE1$	-322.85	-311.32	-521.41	-525.79
	$\Delta TE2$	-402.88	-387.42	-630.26	-617.34
<u>21</u>	$\Delta TE1$	-324.24	-312.02	-646.40	-529.94
	$\Delta TE2$	-386.04	-365.75	-491.66	-598.20
<u>22</u>	$\Delta TE1$	-323.32	-310.73	-525.33	-524.87
	$\Delta TE2$	-388.12	-369.44	-608.12	-604.66
<u>23</u>	$\Delta TE1$	-324.70	-312.48	-533.17	-531.79
	$\Delta TE2$	-380.97	-360.44	-613.19	-589.90
<u>24</u>	$\Delta TE1$	-324.01	-312.58	-546.78	-530.17
	$\Delta TE2$	-383.74	-365.98	-601.66	-597.51

Tabelle 49: Alicyclische Tricarbonsäuren

Nummer	MINDO/3	MNDO	CNDO/2	INDO
<u>25</u> ΔTE1	-330.00	-312.71	unable	unable
ΔTE2	-393.42	-368.98	unable	unable
ΔTE3	-488.89	-463.76	unable	unable
<u>26</u> ΔTE1	-324.70	-315.24	-542.39	-546.55
ΔTE2	-399.19	-382.58	-1043.51	-1034.52
ΔTE3	-472.77	-445.77	-688.60	-686.99
<u>27</u> ΔTE1	-317.78	-309.02	-554.39	-558.31
ΔTE2	-398.03	-372.65	-604.43	-532.94
ΔTE3	-473.21	-444.85	-687.66	-761.70
<u>28</u> ΔTE1	-321.70	-306.48	-446.46	-456.38
ΔTE2	-395.96	-374.51	-610.89	-611.58
ΔTE3	-490.51	-472.06	-771.85	-769.78
<u>29</u> ΔTE1	-335.08	-309.71	-507.57	-495.37
ΔTE2	-395.73	-362.29	-594.74	-651.01
ΔTE3	-459.67	-455.45	-730.57	-674.30
<u>30</u> ΔTE1	-320.09	-307.63	-422.71	-427.55
ΔTE2	-402.18	-387.89	-565.69	-582.98
ΔTE3	-473.44	-450.38	-918.05	-791.91
<u>31</u> ΔTE1	-321.24	-308.09	-514.49	-518.41
ΔTE2	-395.03	-371.74	-524.18	-532.02
ΔTE3	-473.44	-450.84	-760.55	-758.02
<u>32</u> ΔTE1	-320.57	-307.86	-503.88	-493.27
ΔTE2	-397.34	-374.74	-585.75	-589.44
ΔTE3	-466.29	-437.70	-766.32	-752.25
<u>33</u> ΔTE1	-326.77	-315.94	-425.24	-471.60
ΔTE2	-398.26	-386.96	-725.96	-578.60
ΔTE3	-601.20	-458.45	-693.67	-799.52

Tabelle 49 Fortsetzung

Nummer	MIND0/3	MND0	CND0/2	IND0
<u>34</u> ΔTE1	-322.39	-310.63	-531.09	-532.48
ΔTE2	-385.35	-367.13	-604.43	-604.43
ΔTE3	-473.90	-444.62	-701.05	-694.37
<u>35</u> ΔTE1	-321.24	-310.86	-551.85	-556.00
ΔTE2	-402.88	-389.50	-596.13	-600.97
ΔTE3	-470.68	-448.77	-631.64	-639.48
<u>36</u> ΔTE1	-319.86	-306.94	-518.87	-523.25
ΔTE2	-395.73	-377.05	-468.14	-508.73
ΔTE3	-471.37	-447.84	-816.13	-780.61
<u>37</u> ΔTE1	-320.78	-309.02	-508.50	-487.51
ΔTE2	-394.57	-373.28	-586.21	-533.99
ΔTE3	-467.45	-255.52	-733.57	-743.95
<u>38</u> ΔTE1	-320.78	-313.86	-516.80	-519.33
ΔTE2	-388.12	-370.82	-537.32	-616.19
ΔTE3	-470.91	-449.92	-754.33	-680.99
<u>39</u> ΔTE1	-436.08	-307.86	-516.35	-521.18
ΔTE2	-270.74	-365.98	-446.23	-489.82
ΔTE3	-470.91	-447.15	-827.34	-787.99
<u>40</u> ΔTE1	-321.93	-309.94	-508.28	-492.12
ΔTE2	-384.20	-362.29	-615.96	-634.64
ΔTE3	-465.60	-438.83	-699.21	-697.60
<u>41</u> ΔTE1	-322.16	-313.14	-412.10	-447.38
ΔTE2	-394.70	-379.12	-662.31	-645.94
ΔTE3	-490.51	-468.83	-808.98	-662.17
<u>42</u> ΔTE1	-324.47	-311.09	-527.64	-509.42
ΔTE2	-368.05	-380.51	-633.95	-588.52
ΔTE3	-469.52	-415.33	-683.76	-698.98

Tabelle 49 Fortsetzung

Nummer		MIND0/3	MND0	CND0/2	IND0
<u>43</u>	$\Delta TE1$	-323.08	-311.55	-547.83	-518.41
	$\Delta TE2$	-380.74	-362.75	-550.47	-600.74
	$\Delta TE3$	-465.14	-442.31	-735.42	-664.62
<u>44</u>	$\Delta TE1$	-320.78	-308.56	-300.72	-309.27
	$\Delta TE2$	-398.96	-386.50	-552.86	-552.54
	$\Delta TE3$	-460.07	-435.39	-773.93	-975.94
<u>45</u>	$\Delta TE1$	-319.16	-306.48	-530.63	-440.47
	$\Delta TE2$	-394.11	-375.66	-719.73	-622.42
	$\Delta TE3$	-463.30	-442.08	-734.49	-818.19
<u>46</u>	$\Delta TE1$	-320.32	-309.25	-563.84	-437.47
	$\Delta TE2$	-394.57	-381.89	-460.99	-683.07
	$\Delta TE3$	-464.44	-441.85	-848.79	-739.34
<u>47</u>	$\Delta TE1$	-323.08	-311.32	-592.44	-535.25
	$\Delta TE2$	-383.25	-363.44	-653.09	-542.63
	$\Delta TE3$	-457.99	-435.16	-707.74	-753.40
<u>48</u>	$\Delta TE1$	-320.32	-308.79	-477.13	-442.54
	$\Delta TE2$	-390.88	-380.05	-674.30	-625.41
	$\Delta TE3$	-460.30	-440.93	-770.46	-796.76
<u>49</u>	$\Delta TE1$	-321.24	-309.48	-520.49	-488.20
	$\Delta TE2$	-383.50	-364.13	-605.58	-646.40
	$\Delta TE3$	-459.38	-435.62	-689.77	-675.46

Tabelle 50: Alicyclische Tetracarbonsäuren

Nummer	MINDO/3	MNDO	CNDO/2	INDO
<u>50</u> ΔTE1	-321.01	-304.64	--	--
ΔTE2	-156.58	-380.51	--	--
ΔTE3	-511.03	-443.69	--	--
ΔTE4	-753.86	-524.64	--	--
<u>51</u> ΔTE1	-317.09	-304.87	--	--
ΔTE2	-393.65	-376.12	--	--
ΔTE3	-471.14	-443.23	--	--
ΔTE4	-556.00	-524.64	--	--
<u>52</u> ΔTE1	-315.94	-304.41	--	--
ΔTE2	-395.96	-377.28	--	--
ΔTE3	-471.60	-437.24	--	--
ΔTE4	-555.31	-527.41	--	--

Tabelle 51: Cyclopropananalogue ungesättigte Carbonsäuren

Nummer	MINDO/3	MNDO	CNDO/2	INDO
<u>53</u> ΔTE1	-334.85	-313.86	-531.56	-535.02
<u>54</u> ΔTE1	-324.24	-312.02	-526.48	-529.25
ΔTE2	-413.02	-385.12	-604.43	-609.27
<u>55</u> ΔTE1	-324.93	-314.09	-530.17	-530.17
ΔTE2	-406.10	-383.97	-605.12	-604.87
<u>56</u> ΔTE1	-324.47	-309.25	-523.72	-527.17
ΔTE2	-403.57	-1146.00	-611.81	-611.81
<u>57</u> ΔTE1	-320.09	-327.70	-517.95	--
ΔTE2	-399.19	-363.67	--	--
ΔTE3	-491.43	-457.53	--	--
<u>58</u> ΔTE1	-315.24	-304.17	--	--
ΔTE2	-498.58	--	--	--
ΔTE3	--	--	--	--
ΔTE4	--	--	--	--

Tabelle 52: Substituierte Cyclopropan-carbonsäuren

Nummer	MINDO/3	MNDO	CNDO/2	INDO
<u>59</u> ΔTE1	-330.23	-311.09	-598.66	-473.21
<u>60</u> ΔTE1	-327.47	-307.86	-524.41	-528.79
<u>61</u> ΔTE1	-331.39	-315.71	-529.02	-535.02
<u>62</u> ΔTE1	-317.32	-316.40	-532.48	-535.94
<u>63</u> ΔTE1	-327.70	-315.71	-630.95	-429.17
<u>64</u> ΔTE1	-326.08	-298.41	-525.56	-529.02
<u>65</u> ΔTE1	-327.24	-309.48	-521.64	-526.02
<u>66</u> ΔTE1	-334.85	-318.24	-534.32	-535.71
<u>67</u> ΔTE1	-330.93	-304.64	-443.69	-538.01
<u>68</u> ΔTE1	-330.00	-314.09	-567.07	-950.81
<u>69</u> ΔTE1	-326.77	-308.09	-569.61	-533.63
<u>70</u> ΔTE1	-331.85	-313.40	-569.84	-570.99
<u>71</u> ΔTE1	-327.24	-315.47	-367.30	-322.85
<u>72</u> ΔTE1	-325.85	-309.48	-524.87	-528.33
<u>73</u> ΔTE1	-333.23	-319.16	-534.78	-538.70
<u>74</u> ΔTE1	-332.54	-319.16	-532.71	-536.40

Tabelle 53: Aliphatische Monocarbonsäuren

Nummer	MINDO/3	MNDO	CNDO/2	INDO
<u>75</u> ΔTE1	-363.90	-336.00	-600.28	-624.72
<u>76</u> ΔTE1	-333.92	-317.78	-534.55	-537.09
<u>77</u> ΔTE1	-328.85	-298.31	-515.29	-540.32
<u>78</u> ΔTE1	-330.23	-316.17	-531.56	-534.55
<u>79</u> ΔTE1	-329.77	-315.94	-541.01	-534.78
<u>80</u> ΔTE1	-329.54	-339.00	-531.33	-534.55
<u>81</u> ΔTE1	-329.08	-315.47	-530.40	-533.40
<u>82</u> ΔTE1	-323.78	-312.71	-536.17	-528.10
<u>83</u> ΔTE1	-328.39	-315.01	-544.47	-539.63
<u>84</u> ΔTE1	-329.31	-315.71	-531.33	-534.32
<u>85</u> ΔTE1	-329.08	-318.83	-530.86	-533.63
<u>86</u> ΔTE1	-327.47	-314.55	-536.17	-531.33
<u>87</u> ΔTE1	-319.86	-309.25	-536.40	-533.17
<u>88</u> ΔTE1	-102.62	-301.41	-530.17	-530.40
<u>89</u> ΔTE1	-328.85	-314.55	-538.24	-532.71

Tabelle 54: Aliphatische Dicarbonsäuren

Nummer	MINDO/3	MNDO	CND0/2	INDO
<u>90</u> ΔTE1	-313.63	-297.72	-512.42	-515.87
ΔTE2	-434.01	-403.80	-652.17	-649.17
<u>91</u> ΔTE1	-320.55	-302.79	-306.48	-592.21
ΔTE2	-416.02	-392.73	-753.40	-662.31
<u>92</u> ΔTE1	-324.70	-307.40	-511.26	-513.80
ΔTE2	-397.80	-373.82	-641.79	-642.25
<u>93</u> ΔTE1	-317.09	-300.72	-542.86	-504.57
ΔTE2	-410.26	-391.81	-635.10	-667.85
<u>94</u> ΔTE1	-331.39	-313.40	-529.48	-531.79
ΔTE2	-386.50	-359.75	-589.44	-589.21
<u>95</u> ΔTE1	-316.17	-300.25	-491.43	-511.72
ΔTE2	-415.79	-391.81	-645.25	-645.71
<u>96</u> ΔTE1	-324.24	-300.25	-479.90	-483.59
ΔTE2	-413.71	-392.50	-671.08	-673.38
<u>97</u> ΔTE1	-323.32	-307.40	-531.09	-629.02
ΔTE2	-400.57	-377.05	-602.35	-602.58
<u>98</u> ΔTE1	-325.85	-310.17	-528.10	-526.25
ΔTE2	-394.57	-358.60	-581.37	-582.52
<u>99</u> ΔTE1	-327.47	-314.09	-529.48	-524.55
ΔTE2	-390.42	-368.51	-597.51	-594.51
<u>100</u> ΔTE1	-324.70	-323.08	-510.80	-521.41
ΔTE2	-384.43	-360.90	-600.28	-603.51
<u>101</u> ΔTE1	-325.39	-313.17	-532.25	-529.48
ΔTE2	-403.11	-382.35	-601.89	-603.97
<u>102</u> ΔTE1	-328.85	-322.85	-412.56	-545.85
ΔTE2	-400.80	-388.35	-779.92	-650.09
<u>103</u> ΔTE1	-323.78	-309.25	-530.34	-516.11
ΔTE2	-396.42	-373.36	-616.65	-612.73
<u>104</u> ΔTE1	-324.24	-311.78	-457.76	-467.68
ΔTE2	-412.56	-389.50	-715.12	-700.59
<u>105</u> ΔTE1	-318.93	-300.94	-495.11	-484.05
ΔTE2	-409.56	-395.72	-670.61	-676.37
<u>106</u> ΔTE1	-340.61	-309.94	-459.14	-468.14
ΔTE2	-397.57	-384.89	-712.35	-699.67

Tabelle 55: Aliphatische Tricarbonsäuren

Nummer		MINDO/3	MNDO	CNDO/2	INDO
<u>107</u>	$\Delta TE1$	-313.40	-300.97	-492.81	-487.97
	$\Delta TE2$	-376.59	-369.67	-512.42	-505.96
	$\Delta TE3$	-501.35	-493.04	-814.98	-834.12
<u>108</u>	$\Delta TE1$	-314.78	-298.41	-386.73	-594.05
	$\Delta TE2$	-399.19	-374.28	-582.06	-598.20
	$\Delta TE3$	-457.99	-443.46	-843.11	-764.24
<u>109</u>	$\Delta TE1$	-313.63	-297.95	-514.95	-494.20
	$\Delta TE2$	-394.57	-366.21	-599.36	-592.21
	$\Delta TE3$	-484.28	-465.60	-709.82	-728.73
<u>110</u>	$\Delta TE1$	-321.47	-311.09	-518.41	-517.49
	$\Delta TE2$	-401.03	-371.28	-621.03	-615.04
	$\Delta TE3$	-460.99	-439.77	-675.00	-667.62
<u>111</u>	$\Delta TE1$	-322.16	-336.00	-520.72	-527.17
	$\Delta TE2$	-391.11	-345.91	-502.73	-543.32
	$\Delta TE3$	-451.76	-425.24	-758.71	-715.87
<u>112</u>	$\Delta TE1$	-320.55	-324.01	-302.56	-704.97
	$\Delta TE2$	-408.64	-368.75	-688.14	-469.06
	$\Delta TE3$	-482.44	-453.61	-860.18	-858.33
<u>113</u>	$\Delta TE1$	-322.16	-310.40	-480.13	-487.28
	$\Delta TE2$	-407.95	-388.35	-686.76	-670.15
	$\Delta TE3$	-456.38	-428.01	-646.17	-662.08
<u>114</u>	$\Delta TE1$	-331.62	-310.40	-473.67	-482.67
	$\Delta TE2$	-412.56	-391.58	-698.06	-680.76
	$\Delta TE3$	-341.30	-405.64	-613.88	-630.26
<u>115</u>	$\Delta TE1$	-318.01	-305.56	-472.06	-480.59
	$\Delta TE2$	-393.65	-373.13	-604.89	-604.89
	$\Delta TE3$	-487.05	-458.45	-744.41	-709.13

Tabelle 55 Fortsetzung

Nummer		MIND0/3	MND0	CND0/2	IND0
<u>116</u>	$\Delta TE1$	-320.55	-315.25	-527.41	-530.63
	$\Delta TE2$	-382.35	-350.76	-538.70	-611.12
	$\Delta TE3$	-476.44	-477.86	-736.80	-677.62
<u>117</u>	$\Delta TE1$	-320.78	-309.71	-494.43	-513.80
	$\Delta TE2$	-390.19	-368.51	-533.17	-545.62
	$\Delta TE3$	-490.97	-465.83	-763.55	-741.87
<u>118</u>	$\Delta TE1$	-318.70	-305.71	-422.01	-435.60
	$\Delta TE2$	-406.57	-386.73	-641.78	-645.71
	$\Delta TE3$	-508.26	-466.52	-799.99	-779.46
<u>108a</u>	$\Delta TE1$	-306.48	-304.64	-400.57	-589.44
	$\Delta TE2$	-409.79	-367.82	-567.07	-613.88
	$\Delta TE3$	-447.84	-434.01	-765.16	-714.89
<u>108b</u>	$\Delta TE1$	-315.47	-300.38	-383.27	-587.59
	$\Delta TE2$	-395.03	-395.36	-570.06	-593.35
	$\Delta TE3$	-460.06	-415.42	-795.60	-754.55

7. Zusammenfassung

In dieser Arbeit sollte der Versuch unternommen werden, experimentelle pKs-Werte mit berechneten Energiewerten zu korrelieren. Die durchgeführten Arbeiten gliedern sich in einen präparativen Teil, einen Meßteil und einen Rechenteil.

Da die in der Literatur bekannten pKs-Werte mit sehr unterschiedlichen Methoden bestimmt worden sind, kommen für einzelne Säuren stark schwankende pKs-Werte vor. Es schien daher sinnvoll, eine Reihe von Substanzen selbst zu synthetisieren, um vergleichende pKs-Messungen durchführen zu können. Als Substanzgruppe wurde die Mono-, Di- und Tricarbonsäuren des Cyclopropan ausgewählt. Diese Verbindungen erschienen aufgrund ihres gespannten Ringsystems und des daraus resultierenden Einflusses auf die pKs-Werte von besonderem Interesse. Die synthetisierten Substanzen wurden mit den modernen Trennungsmethoden gereinigt und mit den gängigen spektroskopischen Methoden identifiziert und in ihrer Struktur gesichert.

Die Dissoziationskonstanten der dargestellten Säuren wurden potentiometrisch bestimmt. Dazu wurde mittels einer Glaselektrode bei 25 °C die jeweilige Titrationskurve aufgenommen. Die so erhaltenen Meßdaten wurden durch ein Rechenprogramm analysiert und aus den Wendepunkten die konzentrationsabhängigen pKsc-Werte ermittelt. Diese wurden dann unter Einbeziehung eines Aktivitätskoeffizienten in pKs-Werte umgerechnet. Zusätzlich wurden die cyclischen Monocarbonsäuren einschließlich des Sechsringes neu vermessen. Ebenso wurden zum Vergleich die entsprechenden aliphatischen Mono- und Dicarbonsäuren vermessen, soweit sie ohne großen Aufwand zu erhalten waren.

Die Genauigkeit der ermittelten pKs-Werte beträgt nach Einbeziehung sowohl der Meßfehler als auch der Fehler der Kurvenauswertung ± 0.015 pH-Einheiten. Vergleicht man die hier bestimmten pKs-Werte mit den Literaturwerten, so ergibt sich eine mittlere Abweichung von ± 0.04 pH-Einheiten. Im Einzelfall

treten Abweichungen bis zu 0.6 pH-Einheiten auf. Daraus ergibt sich für die später verwendeten Literaturwerte der nicht selbst vermessenen Säuren ein Fehler von 0.1 pH-Einheiten - mit einer Wahrscheinlichkeit von 99 % zeigen alle Literaturwerte keine größere Abweichung im Vergleich mit den selbst bestimmten Werten..

Für Tricarbonsäuren findet man kaum pKs-Werte in der Literatur. So wurden für die Cyclopropan-1,1,2-tricarbonsäure (25) die Dissoziationskonstanten neu bestimmt. Die Messungen ergaben für 25 °C folgende Werte:

$$K_{s_1} = 1.91 \cdot 10^{-2} \quad K_{s_2} = 6.03 \cdot 10^{-5} \quad K_{s_3} = 1.48 \cdot 10^{-7}$$

Für die Cyclopropan-1,2,3-tricarbonsäuren (26, 27) wurden die Literaturwerte mit Ausnahme des K_{s_3} -Wertes der Verbindung (26) bestätigt. Die Cyclopropan-tetracarbonsäure ergab bei der Auswertung der Titrationskurve keine sinnvollen Dissoziationskonstanten. Genauere Untersuchungen von Tetracarbonsäuren und weiteren Tricarbonsäuren wären Aufgaben von weiteren Arbeiten.

Abschließend ist festzustellen, daß sich durch die vergleichende pKs-Bestimmung unter konstanten Bedingungen eine pH-Toleranz ermitteln läßt, die es erlaubt, eine Vielzahl von Literatur-pKs-Werten, die unter verschiedenen Bedingungen bestimmt wurden, in eine gemeinsame Betrachtung einzubeziehen.

Um die für die Korrelation notwendigen Energiewerte zu erhalten, wurden quantenchemische Rechnungen mit den semiempirischen Rechenverfahren MINDO/3, MNDO, CNDO/2 und INDO durchgeführt. Dabei wurde die Parametrisierung der jeweiligen Originalprogramme nicht verändert. Die Geometrie wurde für jede Säure und ihre entsprechenden Anionen und für jedes Rechenverfahren neu nach dem DFP-Algorithmus bestimmt. Dadurch wurde sichergestellt, daß zur Korrelation immer ein Energieminimum benutzt wurde. Es wurden sämtliche Mono-, Di- und Tricarbonsäuren von Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopentan und Cyclohexan berechnet.

Ebenso wurden die entsprechenden aliphatischen Carbonsäuren mit einer Kettenlänge bis zu $C = 4$ und ihre sämtlichen möglichen Strukturisomere berechnet.

Ein Vergleich der Rechenergebnisse der vier Rechenverfahren ist nicht ohne weiteres möglich. Aufgrund ihres theoretischen Ansatzes zeigen einerseits die MINDO/MNDO-Werte und andererseits die CNDO/INDO-Werte einen vergleichbaren Verlauf. Die nach dem Pople-Verfahren erhaltenen Werte (speziell CNDO/2) sind jedoch wesentlich größeren Schwankungen unterworfen. Das zeigt sich daran, daß kein einheitlicher Energieverlauf zwischen Neutralmolekül und seinen entsprechenden Anionen innerhalb bestimmter Substanzklassen erreicht werden konnte. Die so erhaltenen Ergebnisse sind sehr kritisch zu bewerten. Für MINDO/MNDO-Werte treten vereinzelt starke Abweichungen auf. Im allgemeinen sind die Ergebnisse aber in sich selbst konsistent. Die MNDO-Werte zeigen zwar mehr Ausreißer, ergeben aber insgesamt einen besseren Energieverlauf. Abschließend ist festzustellen, daß das CNDO/INDO-Verfahren für die hier bearbeitete Fragestellung wesentlich schlechtere Werte liefert, als die anderen beiden Verfahren. Das liegt zum Teil bestimmt an den verwendeten Näherungsverfahren, zum Teil an den verwendeten Geometrien, die für die hier berechneten sehr großen Moleküle trotz Optimierung nicht exakt genug sind. Aufgrund ihrer Parametrisierung (Einbeziehen von Geometriewerten als Parameter) liefern die Dewar-Verfahren für das bearbeitete Problem die besseren Ergebnisse.

Die Korrelation der pKs-Werte mit den berechneten Energiewerten liefert keine befriedigenden Ergebnisse. Aufgrund der zu geringen Anzahl von pKs-Werten für die Tricarbonensäuren wurden diese entgegen der ursprünglichen Absicht nicht in die Korrelation mit einbezogen. Die Korrelation aller anderen Säuren zeigt keine einheitliche lineare Abhängigkeit. Eine immer weitere Unterteilung der behandelten Säuren in ähnliche Strukturen führt zum Teil zu guten Korrelationen, bei denen alle Werte innerhalb des Fehlerintervalls auf der Ausgleichsgeraden

liegen. Jedoch läßt die dann zu geringe Anzahl von Wertepaaren eine sinnvolle Aussage über eine lineare Abhängigkeit hier nicht mehr zu. Auch ergibt sich keine systematische Abhängigkeit. Die Korrelationskoeffizienten schwanken zwischen 0.0 und 0.9. So zeigen nach dem einen Rechenverfahren manche Verbindungsgruppen eine lineare Abhängigkeit; nach einem anderen Rechenverfahren ist diese Abhängigkeit für die gleichen Säuren nicht festzustellen. Diese Schwankungen zeigen sich auch innerhalb eines Rechenverfahrens. So kann sich für die 1,1-Dicarbonsäuren eine gute, für die cis-1,2-Dicarbonsäuren eine schlechte und für die trans-1,2-Dicarbonsäuren wieder eine gute Annäherung an eine Gerade ergeben. Es ist daher nicht möglich, für eine bestimmte Säurestruktur eine allgemeingültige Aussage zu treffen, da bei einem anderen Rechenverfahren es genau umgekehrt sein kann.

Für die nicht eindeutige Linearität der Ergebnisse können mehrere Ursachen verantwortlich sein. Der wahrscheinlichste Grund für die unbefriedigenden Korrelationsergebnisse liegt im hier verwendeten theoretischen Ansatz. Zu viele im Experiment auftretende Effekte werden in einem konstanten Ausdruck zusammengefaßt. Dies stellt eine zu grobe Näherung dar. Auch scheint es im nachhinein nicht zulässig, den gleichen allgemeinen Ansatz für Mono-, Di- und Tricarbonsäuren zu machen, da die Auswirkungen der jeweiligen Solvatationseffekte für die einzelnen Dissoziationsstufen sehr unterschiedlich sein können. Dies wäre mit ein Grund für die relativ guten Korrelationsergebnisse der geradkettigen aliphatischen Monocarbonsäuren und der sehr schwankenden Korrelationsergebnisse der unterteilten Dicarbonsäuren.

Ein weiterer Grund ist in den berechneten Energiewerten zu suchen. Es wurde zwar eine Optimierung der Geometrie auf ein Energieminimum durchgeführt, ob es sich aber um das tiefste Energieminimum der jeweiligen Energiehyperfläche handelt, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden. Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen standen unter der Prämisse, mit mög-

lichst vielen Verbindungen einen Überblick zu erhalten. Für eine intensivere Überprüfung der Energiehyperfläche durch Variation der Geometrie bestand bei der Vielzahl der Verbindungen nicht die Zeit. Das daraus noch viele Abweichungen in der Korrelation herrühren, beweisen auch die vielen offensichtlichen Ausreißer der Energiewerte.

Da für die Korrelation die Differenz der Energie von Säure und korrespondierendem Anion gebildet wurde, spielt es selbstverständlich auch eine Rolle, in welcher Reihenfolge die Abspaltung der Protonen bei den Di- und Tricarbonsäuren durchgeführt wird. Bei der hier verwendeten vereinfachten Methode ist nicht auszuschließen, daß nicht immer das energieärmste Anion gebildet wurde (siehe Kapitel 4.3.). Das führt dann zu falschen Energiedifferenzen und die Korrelationsergebnisse können stark beeinflußt werden.

Ein Problem stellen auch die ausgewählten Näherungsverfahren dar. Da es sich um semiempirische Verfahren handelt, erfolgt die Parametrisierung auf die Probleme bestimmter Moleküle. Die hier berechneten relativ großen Moleküle sind dadurch sicherlich nicht richtig erfaßt. Um einen "besseres" Ergebnis zu erhalten, müßten Korrekturen in der Parametrisierung durchgeführt werden, die aber nicht Ziel dieser Arbeit waren.

Die Korrelation mit den nach vier Rechenverfahren erhaltenen Energiewerten und pKs-Werten ergibt keine allgemein gültige lineare Abhängigkeit. Vergleicht man Säuren ähnlicher Konstitution miteinander, so ist sehr wohl eine Abhängigkeit festzustellen. Diese erreicht aber nicht die Ausgeprägtheit der in der Literatur beschriebenen Einflüsse von Substituenten auf die Dissoziationskonstante. Dies ist aber bei reinen Carbonsäuren auch nicht zu erwarten, da die pKs-Werte nur innerhalb geringer Grenzen schwanken. Ob es sich tatsächlich um eine lineare oder eine andere Gesetzmäßigkeit zwischen pKs-Werten und theoretischen Energiewerten handelt, konnte in dieser Arbeit nicht abschließend gesichert werden. Dazu bedarf es weiterer

Arbeiten, in denen die angeschnittenen Probleme berücksichtigt werden müßten. Auch neuere Rechenverfahren, die in letzter Zeit entwickelt worden sind, sollten dabei auf ihre Eignung geprüft werden.

8. Anhang

8.1. Theoretische Grundlagen der MO-Rechnungen

Die folgende kurze Einführung in die Grundlagen der Quantenchemie soll die Parametrisierung der einzelnen Rechenverfahren erklären. Eine ausführliche Darstellung ist der einschlägigen Literatur zu entnehmen ¹⁾.

8.2. Das Hartree-Fock-Verfahren

Die meisten quantenmechanischen Fragestellungen sind Vielteilchenprobleme. Das Erfordert die Anwendung von Näherungsverfahren, da die Schrödingergleichung exakt nur für ein Zweiteilchenproblem lösbar ist.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (8.1.)$$

O. Hartree ²⁾ setzte für die Gesamtwellenfunktion ein Produkt von Eielektronenfunktionen ein

$$\Psi_{(n)} = \prod_i^n \varphi \quad (8.2.)$$

Da dieser Ansatz nicht dem Anti-Symmetry-Molecule-Orbital-(ASMO)-Prinzip genügt, setzte V. Fock ³⁾ die Wellenfunktion als Determinante ein. Diese wird als Slater-Determinante bezeichnet und lautet in der Kurzform der Diagonalterme:

$$\Psi_{(1,2,\dots,n)} = (2n!) | \varphi_1^\alpha \varphi_1^\beta \dots \varphi_n^\alpha \varphi_n^\beta | \quad (8.3.)$$

Hier führt das Vertauschen von zwei Elektronen zur Vorzeichenänderung der Determinante.

Zur Lösung des Eigenwertproblems wird nun das Independent-Particle-Model-(IPM) angesetzt, das den Hamilton-Operator als Summe von Einzeloperatoren ansieht. Spin/Spin- und Spin/Bahn-

Kopplungen werden vernachlässigt.

$$\hat{H} = \sum_{\mu} H_{\mu} \quad (8.4.)$$

$$H_{\mu} = H_{\mu}^{core} + H_{\mu}^{el} \quad (8.5.)$$

$$H_{\mu}^{core} = \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \mu - \sum_A \frac{z_A e^2}{r_{\mu A}} \quad (\text{Einelektronen-Anteil}) \quad (8.6.)$$

$$H_{\mu}^{el} = \sum_{\mu \neq \nu} \frac{e^2}{r_{\mu \nu}} \quad (\text{Zweielektronen-Anteil}) \quad (8.7.)$$

Aus allen getroffenen Annahmen ergibt sich für den Energieerwartungswert aller Elektronen des betrachteten Systems:

$$E \Psi = \hat{H} \Psi \quad (8.8.)$$

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (8.9.)$$

$$= 2 \sum_i^n H_{ii} + \sum_i^n \sum_j^n (2 J_{ij} - K_{ij})$$

mit

$$H_{ii} = \langle \varphi_i(\mu) | H_{\mu}^{core} | \varphi_i(\mu) \rangle \quad (\text{Core-Integral}) \quad (8.10.)$$

$$J_{ij} = \langle \varphi_i(\mu) \varphi_j(\nu) | \frac{e^2}{r_{\mu \nu}} | \varphi_i(\mu) \varphi_j(\nu) \rangle \quad (\text{Coulomb-Integral}) \quad (8.11.)$$

$$K_{ij} = \langle \varphi_i(\mu) \varphi_j(\nu) | \frac{e^2}{r_{\mu \nu}} | \varphi_j(\mu) \varphi_i(\nu) \rangle \quad (\text{Austausch-Integral}) \quad (8.12.)$$

wobei $\langle \mu | \hat{x} | \mu \rangle = \int \varphi_{\mu}(i) \hat{x} \varphi_{\mu}(i) dV_i$ abgekürzt wird.

Hierbei beschreibt:

H_{ii} die potentielle und kinetische Energie des Elektrons im Orbital φ_i im Feld aller Kerne;

J_{ij} die Coulomb-Wechselwirkungsenergie (Abstoßung) zweier unabhängiger Elektronen in ihren jeweiligen Orbitalen φ_i und φ_j ;

K_{ij} die Austauschwechselwirkungsenergie, die durch das Antisymmetrieprinzip von zwei Elektronen parallelen Spins in den Orbitalen φ_i und φ_j entsteht.

Für die Einelektronenenergie ergibt sich folgender Ausdruck:

$$\epsilon_i = H_{ii} + \sum_j^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (8.13.)$$

ϵ als Orbitalenergie entspricht nach Koopmanns Theorem ⁴⁾ dem vertikalen Ionisationspotential eines Elektrons im Orbital φ_i .

Die Gesamtelektronenenergie ergibt sich nicht als Summe der einzelnen Orbitalenergien, sondern es muß die Elektron-Elektron-Wechselwirkung einmal subtrahiert werden

$$E_{tot}^{el} = 2 \sum_i^n \epsilon_i - \sum_i^n \sum_j^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (8.14.)$$

Da sich die Energiewerte aus genäherten Wellenfunktionen ergeben, wird nach dem Ritz'schen Variationsprinzip ⁵⁾ eine Energieminimisierung durchgeführt. Die sich daraus ableitenden Differentialgleichungen werden durch eine Jacobi-Transformation diagonalisiert und führen zu einer Energieeigengleichung

$$\hat{F} \varphi = \epsilon_i \varphi_i \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (8.15.)$$

mit
$$\hat{F} = \hat{H}^{core} + \sum_j^n (2J_j - K_j) \quad (\text{Fock-Operator}) \quad (8.16.)$$

Da der Fock-Operator F selbst von der Wahl der Funktionen φ_i abhängt, kann Gleichung (8.15.) nur iterativ gelöst werden. Die Iterationen werden solange durchgeführt, bis die Orbitalfunktion φ_i sich innerhalb eines bestimmten Konvergenzkriteriums

nicht mehr ändert. Diese Funktionen werden dann als "selbst-konsistent" mit dem Potentialfeld bezeichnet, das sie ihrerseits erzeugen. Dieses Verfahren für die Behandlung von closed-shell-Systemen wird als Restricted-Hartree-Fock-Self-Consistent-Field-Verfahren (RHF-SCF) bezeichnet.

8.3. Das Roothaan-Hall-Verfahren

Die Ergebnisse des Hartree-Fock-Ansatzes sind streng nur auf Atome anwendbar. Nur für kugelsymmetrische Probleme, wie sie bei Atomen vorliegen, können die Rechnungen mit praktisch vertretbarem Aufwand durchgeführt werden. Die Wellenfunktionen, die dabei erhalten werden, nennt man Hartree-Fock-Atomorbitale.

Bei der Behandlung von Molekülen müssen die nichtlinearen RHF-Gleichungen in ein lineares Gleichungssystem überführt werden. Dieses Problem wurde unabhängig voneinander von C. Roothaan ⁶⁾ und G. Hall ⁷⁾ gelöst. Beide bildeten die Molekülwellenfunktion durch Linearkombination von Atomwellenfunktionen: Linear-Combination-of-Atomic-Orbitals (LCAO-RH-MO-Verfahren).

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (8.17.)$$

Die Funktionen ϕ_{μ} werden auch als Basissatz von ψ_i bezeichnet. Meist werden folgende zwei Basissätze verwendet:

1) die Slater-Type-Orbitals (STO) ⁸⁾ in der Form

$$\phi_i(r, \theta, \Omega) = R_i(r) \cdot Z_i(\theta, \Omega) \quad (8.18.)$$

Hierin bedeuten

r, θ, Ω = Polarkoordinaten

R_i = Radialanteil

Z_i = Winkelanteil

und für die Funktion $R_i(r)$

$$R_i(r) = A_i(\xi_i r) \cdot e^{-\xi_i r} \quad (8.19.)$$

r = Radius

ξ = Orbitalexponent, empirisch bestimmt

$$\text{mit } A_i = (2\xi)^{n^*1/2} \cdot [(2n)!]^{-1/2} \cdot r^{n-1} \quad (8.20.)$$

$$\text{und } \xi = \frac{z-s}{n^*} \quad (8.21.)$$

z = Kernladungszahl

s = Abschirmkonstante

n^* = effektive Hauptquantenzahl

Diese STO's werden bei den meisten Rechenverfahren benutzt.

2) die Gauss-Type-Orbitals (GTO) ⁹⁾, die sich von den STO's durch eine e^{-r^2} -Abhängigkeit unterscheiden.

Nach diesem Ansatz erhält das Eigenwertproblem folgendes Aussehen:

$$\hat{F}\psi_i = E\psi_i \quad (8.22.)$$

$$\langle \psi_i | \hat{F} | \psi_i \rangle = \langle \sum_{\mu} c_{\mu} \phi_{\mu} | \hat{F} | \sum_{\nu} c_{\nu} \phi_{\nu} \rangle \quad (8.23.)$$

$$= \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu i} \cdot c_{\nu i} \langle \phi_{\mu} | \hat{F} | \phi_{\nu} \rangle \quad (8.24.)$$

$$= \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu i} \cdot c_{\nu i} \cdot F_{\mu\nu} \quad (8.25.)$$

Hier bedeutet:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} \cdot (\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - 1/2 \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle) \quad (8.26.)$$

mit

$$H_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu}(1) | H^{core} | \phi_{\nu}(1) \rangle \quad (8.27.)$$

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_i^{N/2} c_{\lambda i} \cdot c_{\sigma i} \quad (\text{Dichtematrix}) \quad (8.28.)$$

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = g_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu}(1) \phi_{\nu}(1) | r_{12}^{-1} | \phi_{\lambda}(2) \phi_{\sigma}(2) \rangle \quad (8.29.)$$

(Coulombintegral)

$$\langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle = k_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu}(1) \phi_{\lambda}(1) | r_{12}^{-1} | \phi_{\nu}(2) \phi_{\sigma}(2) \rangle \quad (8.30.)$$

(Austauschintegral)

Die Minimisierung der Gesamtenergie bezüglich der Koeffizienten $c_{\mu i}$ führt zu den linearen Roothaan-Hall-Gleichungen

$$\sum_{\nu}^n c_{\mu i} | (F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) | = 0 \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (8.31.)$$

Für eine nicht triviale Lösung muß die Koeffizientendeterminante den Wert Null annehmen:

$$| F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu} | = 0 \quad (8.32.)$$

$F_{\mu\nu}$ ist das Matricelement der Fock-Matrix, $S_{\mu\nu}$ ist das Matricelement der Überlappungsmatrix mit:

$$S_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle \quad (8.33.)$$

Für jedes $\phi_{\mu i}$ können die Koeffizienten $c_{\mu i}$ anhand der linearen Gleichung (8.25.) ermittelt werden. Die Matricelemente $F_{\mu\nu}$ des Hartree-Fock-Hamilton-Operators hängen von den Basisfunktionen über die Elemente $P_{\mu\nu}$ der Ladungsdichtematrix ab. Die Roothaan-Hall-Gleichungen werden gelöst, indem ein Anfangssatz von Koeff-

fizienten $c_{\mu i}$ gewählt wird, aus dem die Matrix $P_{\mu\nu}$ konstruiert wird. Damit läßt sich $F_{\mu\nu}$ errechnen. Die Diagonalisierung liefert eine neue Matrix der linearen Expansionskoeffizienten $c_{\mu i}$. Mit diesem neuen Satz von $c_{\mu i}$ wird der Prozess wiederholt, bis sich die Koeffizienten innerhalb eines gewählten Konvergenzkriteriums nicht mehr ändern.

Alle Kategorien von Mehrelektronen-Mehrzentren-Integralen sind in den F-Matrixelementen des Roothaan-Hall-Formalismus enthalten. Mit der Wahl eines hypothetischen, unendlich großen Basisatzes würde man Energieeigenwerte erhalten, die den Hartree-Fock-Niveaus entsprechen. Die Bestimmung von Drei- und Vierzentrenintegralen der Form $\langle\mu\nu|\lambda\lambda\rangle$ und $\langle\mu\nu|\lambda\sigma\rangle$ erfordert erheblichen Rechenaufwand. Zudem wächst die Zahl zu berechnender Integrale mit der vierten Potenz der Zahl der Basisfunktionen an.

Diese auf Roothaan-Hall-Niveau durchgeführten "ab-initio-Rechnungen" beschränken sich daher wegen des hohen Rechenaufwandes zur Zeit auf kleinere Moleküle. Für größere Moleküle sind Näherungsansätze an die LCAO-RH-SCF-Methode durchgeführt worden.

8.4. Semiempirische Rechenverfahren

Die Anwendung der Roothaan-Hall-Gleichung gliedert sich in zwei Probleme:

- 1) die Berechnung einer großen Zahl von Einelektronenintegralen $h_{\mu\nu} = \langle\mu|h|\nu\rangle$ und Zweielektronenintegralen $\langle\mu\nu|\lambda\sigma\rangle$, die zum Aufbau der Fock-Matrix $F_{\mu\nu}$ benötigt werden,
- 2) das Lösen der Roothaan-Hall-Gleichung selbst durch iterative SCF-Verfahren.

Da aufgrund der Vielzahl der zu lösenden Integrale die Rechenzeit drastisch ansteigt, wurden Verfahren entwickelt, die die Anzahl der zu berechnenden Integrale wieder drastisch verringert.

Man unterscheidet bei den semiempirischen Verfahren zwei Gruppen. Die approximativen MO-Verfahren benutzen mathematische Näherungsansätze zur Integralberechnung und experimentelle Daten zur Parametrisierung der Integralnäherungen. Die Parameter werden möglichst durch ab-initio-Rechnungen kleiner Moleküle überprüft und gegebenenfalls korrigiert. Sie arbeiten aber immer auf der Basis des HFR-Formalismus. Die "rein" semiempirischen MO-Verfahren basieren auf erweiterten allgemeinen Theorien. Die Parametrisierung ergibt sich aus der ansatzweisen Berechnung spezieller chemischer und physikalischer Eigenschaften eines Moleküls oder einer ganzen Verbindungsklasse und ihrer optimalen Übereinstimmung mit experimentell ermittelten Werten.

8.4.1. Approximationen zu den Roothaan-Hall-Gleichungen

Eine drastische Reduzierung des Integralproblems von N^4 auf N^2 erhält man durch die von R. Parr¹⁰⁾ eingeführte Neglect-of-Differential-Overlap-(NDO)-Näherung, die auch als Zero-Differential-Overlap-(ZDO)-Näherung bezeichnet wird. Bei dieser Methode wird die differentielle Überlappung $\int \varphi_\mu \varphi_\nu dV$ zweier Basisfunktionen gleich Null gesetzt, falls es sich um verschiedene Funktionen handelt. Jedes Zweielektronenintegral kann dann folgendermaßen geschrieben werden:

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \langle \mu\mu | \lambda\lambda \rangle \cdot \delta_{\mu\nu} \cdot \delta_{\lambda\sigma} \quad (8.34.)$$

Dadurch ergibt sich, daß alle Nichtdiagonalelemente des Core-Hamilton-Operators $\langle \varphi_\mu | H^c | \varphi_\nu \rangle^{(\mu \neq \nu)}$ Null werden. Um bessere Rechenresultate zu erreichen, werden diesen Integralen, die hier als Resonanzintegrale bezeichnet werden,

$$H_{\mu\nu}^c = \beta_{\mu\nu}^c$$

empirisch gefundene endliche Werte zugeordnet. Diese Parameter gleichen zum Teil die vernachlässigten Integrale aus.

Bei Verwendung der ZDO-Näherung erhalten die Fock-Matrixelemente folgende Form

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu}^c + 1/2 P_{\mu\mu} \langle \mu\mu | \mu\mu \rangle + \sum_{\mu \neq \nu} P_{\nu\nu} \langle \mu\mu | \nu\nu \rangle \quad (8.35.)$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu}^c - 1/2 P_{\mu\nu} \langle \mu\mu | \nu\nu \rangle \quad \text{mit } \mu, \nu \text{ an A} \quad (8.36.)$$

Bei der Neglect-of-Diatomic-Differential-Overlap-(NDDO)-Näherung von J. Pople ¹¹⁾ wird die differentielle Überlappung zweier Basisfunktionen gleich Null gesetzt, falls die beiden Funktionen an verschiedenen Zentren (zum Beispiel den Kernen A, B, C, D) lokalisiert sind. Die NDDO-Näherung lautet in Kurzschreibweise:

$$\langle \mu^A \nu^B | \lambda^C \sigma^D \rangle = \langle \mu^A \nu^A | \lambda^C \sigma^C \rangle \cdot \delta_{AB} \cdot \delta_{CD} \quad (8.37.)$$

Die Fock-Matrixelemente haben folgende Form:

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu}^c + \sum_{\nu}^A P_{\nu\nu} [\langle \mu\mu | \nu\nu \rangle - 1/2 \langle \mu\nu | \mu\nu \rangle] + \\ + \sum_{A \neq B} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} \langle \mu\mu | \lambda\sigma \rangle \quad (8.38.)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^c - 1/2 \sum_{\lambda}^A \sum_{\sigma}^B P_{\lambda\sigma} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle + \\ + \sum_B \sum_{\lambda}^B \sum_{\sigma}^B P_{\lambda\sigma} \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle \quad , \mu \text{ an A} \quad (8.39.)$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu}^c - 1/2 \sum_{\lambda}^A \sum_{\sigma}^B P_{\lambda\sigma} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle \quad \mu \text{ an A; } \nu \text{ an B} \quad (8.40.)$$

Die ZDO- und die NDDO-Näherungen bilden die Grundlage der in dieser Arbeit verwendeten Rechenverfahren CNDO/2, INDO und MINDO/3, MNDO. Diese Verfahren werden in den folgenden Kapiteln kurz vorgestellt.

8.4.1.1. Der Complete-Neglect-of-Differential-Overlap- Formalismus (CNDO)

Nach dem ZDO-Ansatz der Gleichungen (8.35.) und (8.36.) erhält das Eigenwertproblem folgendes Aussehen:

$$\sum_{\mu}^n (F_{\mu\nu} - \epsilon_i \delta_{\mu\nu}) \cdot c_{\mu i} = 0 \quad (8.41.)$$

Die Anwendung des CNDO-Formalismus führt zu einer Aufspaltung der Matrixelemente $H_{\mu\mu}^C$ in Ein- und Zweizentrenbeiträge. Für die Diagonalmatrixelemente ergibt sich dann:

$$H_{\mu\mu}^C = U_{\mu\mu}^C - \sum_{A \neq B} \langle \mu | V^B | \mu \rangle \quad \text{mit } \mu \text{ an A} \quad (8.42.)$$

Hierbei ist der Einzentrenbeitrag

$$U_{\mu\mu}^C = \langle \mu | -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \Delta - V^A | \mu \rangle \quad (8.43.)$$

Dieser stellt die Energie eines Elektrons im Bereich seines Kerns dar. Sie ist eine atomare Größe und kann experimentell aus spektralen Atomdaten gewonnen werden.

Analog dazu ergibt sich das Nichtdiagonalmatrixelement $H_{\mu\nu}^C$. Im CNDO-Verfahren werden nun alle Elektronenwechselwirkungsintegrale der Bedingung $\langle \mu\nu | \lambda \sigma \rangle = \delta_{\mu\nu}$ unterworfen. Daraus ergibt sich

$$H_{\mu\nu}^C = 0 \quad \text{mit } \mu, \nu \text{ an A} \quad (8.44.)$$

Sind ϕ_{μ} und ϕ_{ν} an verschiedenen Atomen lokalisiert, dürfen sie nicht Null gesetzt werden, da sie für bindende und antibindende Wechselwirkungen im Molekül von entscheidender Bedeutung sind. Diese Matrixelemente $H_{\mu\nu}^C$ werden als Resonanzintegrale

bezeichnet und als justierbare Parameter behandelt, die proportional der Orbitalüberlappung sind.

$$H_{\mu\nu}^c = \beta_{\mu\nu}^c = \beta_{AB}^0 \cdot S_{\mu\nu} \quad \text{mit } \mu \text{ an A; } \nu \text{ an B (8.45.)}$$

Für den CNDO/1-Ansatz können die Fock-Matrixelemente für closed-shell-Systeme folgendermaßen formuliert werden:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu}^c + (P_{AA} - 1/2 P_{\mu\mu}) \gamma_{AA} + \sum_{A \neq B} [Q_B \cdot \gamma_{AB} + (z_B \gamma_{AB} - V_{\mu\mu}^{AB})] \quad (8.46.)$$

$$F_{\mu\nu} = -1/2 P_{\mu\nu} \cdot \gamma_{AA} \quad \mu, \nu \text{ an A (8.47.)}$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu}^c - 1/2 P_{\mu\nu} \cdot \gamma_{AB} \quad \mu \text{ an A; } \nu \text{ an B (8.48.)}$$

hierin ist $P_{AA} = \sum_{\lambda}^A P_{\lambda\lambda}$ totale Elektronendichte an A (8.49.)

$$V_{\mu\mu}^{AB} = \langle \mu | V^B | \mu \rangle \quad (8.50.)$$

$$\gamma_{AA} = \langle \mu\mu | \mu\mu \rangle \quad \text{mit } \mu \text{ an A (8.51.)}$$

$$\gamma_{AB} = \langle \mu\mu | \nu\nu \rangle \quad \text{mit } \mu \text{ an A; } \nu \text{ an B (8.52.)}$$

$$Q_B = z_B - P_{BB} \quad (8.53.)$$

Im CNDO/2-Ansatz wird der als Durchdringungsintegral bezeichnete Ausdruck $(z_B \cdot \gamma_{AB} - V_{\nu\mu}^{AB})$ - er gibt die Differenz in den Potentialen der Valenzelektronen und der Atomrümpfe der elektroneutralen Atome B an - durch folgenden Ausdruck vernachlässigt:

$$V_{\mu\mu}^{AB} = z_B \cdot \gamma_{AB} \quad (8.54.)$$

Außerdem wird abweichend das U-Matrixelement nicht nur aus experimentellen Ionisationspotentialen I_μ berechnet, sondern es wird das Mittel von Abgabe (Ionisation) und Aufnahme (Affinität) verwendet.

$$U_{\mu\mu}^c = -1/2 (I_\mu + A_\mu) - (z_A - 0.5) \cdot \gamma_{AA} \quad (8.55.)$$

Damit ergibt sich die endgültige Form der Fock-Matrixelemente des CNDO/2-Formalismus

$$F_{\mu\mu} = -1/2 (I_\mu + A_\mu) + [(P_{AA} - z_A) - 1/2 (P_{\mu\mu} - 1) \cdot \gamma_{AA}] + \\ + \sum_{A \neq B} (P_{BB} - z_B) \cdot \gamma_{AB} \quad \mu \text{ an A} \quad (8.56.)$$

$$F_{\mu\nu} = -1/2 P_{\mu\nu} \cdot \gamma_{AA} \quad \mu, \nu \text{ an A} \quad (8.57.)$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu} - 1/2 P_{\mu\nu} \cdot \gamma_{AB} \quad \mu \text{ an A; } \nu \text{ an B} \quad (8.58.)$$

Für die elektronische Energie erhält man folgenden Ausdruck:

$$E_{tot}^{el} = 1/2 \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu}^c + F_{\mu\nu}) \quad (8.59.)$$

Die Gesamtenergie beträgt:

$$E_{tot} = E_{tot}^{el} + \sum_A \sum_B z_A \cdot z_B \cdot R_{AB}^{-1} \quad (8.60.)$$

Sie errechnet sich aus der Addition der elektronischen Energie und der Summation der Kern-Kern-Abstoßung.

8.4.1.2. Parametrisierung von CNDO/2

Die Parametrisierung des CNDO/2-Formalismus wird anhand der

Matrizelemente und der Elektronenwechselwirkungsintegrale γ_{AA} vorgenommen, die die Energieniveaus der freien Atome festlegen. Ein Nachteil des CNDO/2-Formalismus ist der unabhängig vom betrachteten Orbitaltyp gleiche Wert aller Coulomb-Integrale. Dies ist auf die nicht berücksichtigten Einzentrenaustauschintegrale zurückzuführen. Daher werden die Atomparameter aus einer fiktiven mittleren Elektronenkonfiguration bestimmt. Aus den Spektraldaten, zum Beispiel für den Kohlenstoff, ergeben sich die drei Spektraltermen 1S , 1D , 3P . Diese werden nun unterschiedlich gewichtet.

$$\bar{E}(C, 2s^2 2p^2) = \frac{1}{15} [9E(C, ^3P) + 5E(C, ^1D) + E(C, ^1S)] \quad (8.61.)$$

Das entspricht in der CNDO-Näherung

$$\bar{E}(C, 2s^2 2p^2) = 2U_{2s2s}^C + 2U_{2p2p}^C + 6\gamma_{CC} \quad (8.62.)$$

Daraus ergibt sich aus analogem Ansatz für das positive Ion das Ionisationspotential

$$I_{(2p)} = \bar{E}(C^+, 2s^2 2p^1) - \bar{E}(C, 2s^2 2p^2) - U_{2p2p}^C - 3\gamma_{CC} \quad (8.63.)$$

Die für die Orbitalelektronegativitäten $0.5(I + A)$ benötigten Elektronenaffinitäten werden durch Extrapolation von isoelektronischen Reihen (zum Beispiel C^{2+} , B^+ , Be , Li^-) bestimmt. Experimentell ermittelte Werte wären mit zu großen Fehlern behaftet.

Die Bindungsparameter β_A^0 werden nach dem Kriterium der besten Wiedergabe von nichtempirischen Berechnungen zweiatomiger Moleküle festgelegt. Alle Ein- und Zweizentren-Coulomb-Integrale γ_{AA} und γ_{AB} werden dann, soweit sie nicht vernachlässigt werden, exakt berechnet.

In den Rechenprogrammen werden die MO-Koeffizienten für die Startrechnung häufig durch Diagonalisierung einer Fock-Matrix vom Hückel-Typ erhalten. Die Matrizelemente erhält man durch

$$F_{\mu\mu} = -1/2 (I_{\mu} + A_{\mu}) \quad \text{mit } \mu \text{ an A (8.64.)}$$

$$F_{\mu\nu} = K \cdot \beta_{AB}^0 \cdot S_{\mu\nu} \quad \text{mit } \mu \text{ an A; } \nu \text{ an B (8.65.)}$$

Allen Einzentren-Nichtdiagonal-F-Matrixelemente erhalten den Wert Null. Der Abbruch der SCF-Prozedur erfolgt im allgemeinen durch Konvergenz der Ladungsdichte-Bindungsordnungsmatrix

$$\left[\sum_{\mu} \sum_{\nu} (P_{\mu\nu}^n - P_{\mu\nu}^{n-1})^2 \right]^{-1/2} < \Delta \quad \text{mit } \Delta = 10^{-4} \text{ (8.66.)}$$

Ein weiteres Abbruchkriterium ist die Änderung der Elektronenenergie in aufeinanderfolgenden Iterationsschritten.

$$|E_{el}^n - E_{el}^{n-1}| < \delta \quad \text{mit } \delta = 10^{-6} \text{ aE } (= 10^{-4} \text{ eV}) \text{ (8.67.)}$$

8.4.1.3. Der Intermediate-Neglect-of-Differential-Overlap-Formalismus (INDO) ¹²⁾

Die schlechten Ergebnisse der Rechnungen nach dem CNDO-Formalismus im Vergleich mit experimentellen Daten sind auf die fehlende Berücksichtigung der unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen Elektronen mit parallelem und antiparallelem Spin zurückzuführen. Im INDO-Formalismus wird dieser Nachteil durch die Berücksichtigung der differentiellen Überlappung zwischen allen Orbitalen, die am gleichen Atom lokalisiert sind, ausgeglichen; damit werden alle folgenden Einzentrenintegrale im Gegensatz zum CNDO-Verfahren von Null verschieden.

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle \neq 0 \quad \text{mit } \mu, \nu, \lambda, \sigma \text{ an A (8.68.)}$$

Daraus ergeben sich die Fock-Matrixelemente

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu}^c + \sum_{\lambda\sigma}^A [P_{\lambda\sigma} \langle \mu\mu | \lambda\sigma \rangle - 1/2 P_{\lambda\sigma} \langle \mu\lambda | \mu\sigma \rangle] + \sum_{A \neq B} Q_B \cdot \gamma_{AB} \quad \mu \text{ an A (8.69.)}$$

$$F_{\mu\nu} = U_{\mu\nu}^c + \sum_{\lambda\sigma}^A [P_{\lambda\sigma} \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - 1/2 P_{\lambda\sigma} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle] \quad \mu, \nu \text{ an A (8.70.)}$$

$$F_{\mu\nu} = 1/2 \beta_{AB}^0 \cdot S_{\mu\nu} - 1/2 P_{\mu\nu} \cdot \gamma_{AB} \quad \mu \text{ an A; } \nu \text{ an B (8.71.)}$$

Ansonsten sind alle Approximationen und Parametrisierungen die gleichen wie im CNDO-Formalismus. Die Elektronen- und die Gesamtenergie werden nach den Gleichungen (8.59. und 8.60.) berechnet.

Die Einzentrenelektronenwechselwirkungsintegrale kann man entweder explizit über Slater-Atomorbitale (STO's) berechnen, oder man bestimmt sie aus spektroskopischen Atomdaten.^{13,14)} Man kann die Einzentren-Coulomb- und Einzentren-Austausch-Integrale vereinfacht mit Hilfe folgender Summe berechnen:

$$\langle \mu\mu | \nu\nu \rangle = \sum_k a^k(l_\mu m_{l_\mu}, l_\nu m_{l_\nu}) \cdot F^k(n_\mu l_\mu, n_\nu l_\nu) \quad (8.72.)$$

$$\langle \mu\nu | \mu\nu \rangle = \delta(m_{s_\mu}, m_{s_\nu}) \cdot \sum_k b^k(l_\mu m_{l_\mu}, l_\nu m_{l_\nu}) G^k(n_\mu l_\mu, n_\nu l_\nu) \quad (8.73.)$$

wobei gilt

n, l, m, s = Quantenzahlen

a^k, b^k = Slater-Koeffizienten (Winkelanteil der AO's)

F^k, G^k = Elektronenwechselwirkungsintegrale (Radialanteil der AO's)

8.4.1.4. Der Neglect-of-Diatomic-Differential-Overlap-Formalismus (NDDO) ¹¹⁾

In diesem Rechenverfahren wird die im Kapitel 8.4.1. vorgestellte NDDO-Näherung verwendet. Hierbei treten im Unterschied zu den CNDO- und INDO-Formalismen erstmalig nichtdiagonale Einzentren- $H_{\mu\nu}^C$ -Matrixelemente auf. In diese Matrixelemente geht jedoch nur die Elektron-Kern-Anziehung ein, da bei Verwendung von reinen s- und p-Funktionen das dazugehörige $U_{\mu\nu}^C$ -Matrixelement Null wird.

Analog werden aber auch hier die Durchdringungsintegrale durch folgenden Ansatz vernachlässigt:

$$\langle \mu | V^B | \nu \rangle = V_{AB} = z_B \langle \mu\nu | s^B s^B \rangle \quad \text{mit } \mu, \nu \text{ an A (8.74.)}$$

Hierbei ist s^B ein s-Orbital am Atom B.

Damit ergibt sich die NDDO-Fock-Matrix:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu}^C - \sum_{B \neq A} z_B \langle \mu\mu | s^B s^B \rangle + \sum_{\nu \neq \mu} P_{\nu\nu} [\langle \mu\mu | \nu\nu \rangle - 1/2 \langle \mu\nu | \mu\nu \rangle] + \\ + \sum_{B \neq A} \sum_{\lambda \sigma}^B P_{\lambda\sigma} \langle \mu\mu | \lambda\sigma \rangle \quad \mu, \nu \text{ an A (8.75.)}$$

$$F_{\mu\nu} = - \sum_{B \neq A} z_B \langle \mu\nu | s^B s^B \rangle + 1/2 P_{\mu\nu} [3 \langle \mu\nu | \mu\nu \rangle - \langle \mu\mu | \nu\nu \rangle] + \\ + \sum_{B \neq A} \sum_{\lambda \sigma}^B P_{\lambda\sigma} \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle \quad \mu, \nu \text{ an A (8.76.)}$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu}^C - 1/2 \sum_{\nu}^A \sum_{\sigma}^B P_{\lambda\sigma} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle \quad \mu \text{ an A; } \nu \text{ an B (8.77.)}$$

Die $U_{\mu\mu}^C$ -Matrixelemente und die mittlere Energie werden analog dem INDO-Formalismus bestimmt. Die Resonanzintegrale werden nach dem im INDO-Formalismus abgeleiteten Parametern berechnet. Die zusätzlich auftretenden Elektronenwechselwirkungsintegrale werden über STO's nach den Roothaan-Gleichungen bestimmt.

8.4.2. Rein semiempirische Allvalenzelektronen LCAO-MO-Verfahren

Die Aufgabe dieser Rechenverfahren liegt in der Ermittlung von Bindungsenergien, Bindungswärmen oder Energien spektraler Übergänge, die dem experimentell arbeitenden Chemiker Anhaltspunkte über seine Arbeit liefern sollen. Hierbei wird der mathematische Formalismus der HF-Theorie benutzt, jedoch wird weitgehend mit Atomdaten parametrisiert.

8.4.2.1. Der Modified-Intermediate-Neglect-of-Differential-Overlap-Formalismus (MINDO)

Aufbauend auf dem INDO-Formalismus entwickelte der Arbeitskreis um M. Dewar ¹⁵⁾ ein Rechenverfahren, in dem die Parametrisierung durch Korrelation der berechneten Gesamtenergien mit experimentellen Bildungsenergien einiger Moleküle durchgeführt wird. Die MINDO-Methode durchlief drei Parametrisierungsphasen (16a-e).

MINDO/1 wurde gegen Bildungsenthalpien ΔH_f ,

MINDO/2 gegen ΔH_f und Bindungsabstände,

MINDO/3 zusätzlich für Bindungswinkel

optimiert. Zur Lösung der Fock-Matrix im MINDO-Formalismus ist die Kenntnis von fünf verschiedenen Parametern erforderlich.

a) Die Einzentren-Kernanziehungsintegrale $U_{\mu\mu}^C$ werden mit experimentellen Werten für die atomaren Ionisationspotentiale IP und den Ionenaffinitäten A korreliert.

$$0.5(IP + A)_{\mu} = U_{\mu\mu}^C + \sum a_{\nu} g_{\mu\nu} - 0.5 \sum b_{\nu} k_{\mu\nu} \quad (8.78.)$$

mit a, b = Gewichtungsfaktoren des jeweiligen Atoms

$$g_{\mu\nu} \equiv \langle \mu\mu | \nu\nu \rangle \quad (\text{Coulombterm}) \quad (8.79.)$$

$$k_{\mu\nu} \equiv \langle \mu\nu | \mu\nu \rangle \quad (\text{Austauschterm}) \quad (8.80.)$$

Die Werte für $U_{\mu\nu}^C$ ($\mu \neq \nu$) werden aus Symmetriegründen gleich Null.

b) Die für a) notwendigen Einzentrenelektronenwechselwirkungsintegrale werden mit spektroskopisch gemessenen atomaren Konfigurationsübergängen korreliert. Die $g_{\mu\mu}$ werden nach dem Verfahren von L. Oleari ¹⁷⁾ für alle Atome individuell bestimmt. Die $g_{\mu\nu}$ - ($\mu \neq \nu$) und $k_{\mu\nu}$ -Werte bestimmt man nach dem gleichen Verfahren aus experimentell ermittelten atomaren Größen mit Hilfe der Slater-Condon-Regel ¹³⁾.

c) Die Zweizentrenelektronenwechselwirkungsintegrale γ_{AB} sind abhängig vom Kernabstand r_{AB} .

$$\gamma_{AB} = e^2 \{ r_{AB}^2 + 0.25(\zeta_A + \zeta_B)^2 \}^{-1/2} \quad (8.81.)$$

$$\text{mit} \quad \zeta_A = \frac{e^2}{\bar{g}_A}, \quad \zeta_B = \frac{e^2}{\bar{g}_B} \quad (8.82.)$$

$\bar{g}_A$ und $\bar{g}_B$ sind Durchschnittswerte der Einzentren-Coulomb-Integrale $g_{\mu\nu}$.

d) Für die Kernresonanzintegrale wird folgender Ausdruck angesetzt:

$$\beta_{\mu\nu} = S_{\mu\nu} \cdot (IP_A + IP_B) \cdot f_1(r_{AB}) \quad (8.83.)$$

Die Funktion $f_1(r_{AB}) = B_{AB}$ ist ohne physikalische Bedeutung und dient zur Verbesserung der Rechenergebnisse. Es ist ein einfacher multiplikativer Faktor, der für jedes Atompaar AB individuell angepaßt werden muß.

e) Die Kernabstoßungsenergie ergibt sich nach Gleichung (8.60.) zu

$$E_{AB}^{core} = z_A \cdot z_B \cdot \gamma_{AB} = z_A \cdot z_B \cdot e^2 r_{AB}^{-1} \quad (8.84.)$$

Die Vernachlässigung der Durchdringungsintegrale für die Elektronen-Kern-Anziehung läßt die Anwendung obiger Formel nicht zu. Im MINDO/3-Verfahren wird daher folgender Ansatz verwendet:

$$E_{AB}^{core} = z_A \cdot z_B \cdot [\gamma_{AB} + (e^2 r_{AB}^{-1} - \gamma_{AB})] \cdot f_2(r_{AB}) \quad (8.85.)$$

Auch hier dient die Funktion

$$f_2(r_{AB}) = e^{-(\alpha_{AB} \cdot r_{AB})} \quad (8.86.)$$

nur der Erzielung besserer Ergebnisse und die Parameter α_{AB} müssen erneut für jedes Atompaar AB individuell bestimmt werden.

Zum Optimieren des MINDO/3-Verfahrens wurden die Zahlenwerte von B_{AB} , α_{AB} , die Slater-Exponenten der STO-Basisfunktionen und $U_{ss}^C - U_{pp}^C$ variiert; die Werte von $g_{\mu\nu}$, $k_{\mu\nu}$ und γ_{AB} bleiben konstant. Obige Parameter ergeben, in die Fock-Matrix eingesetzt, die Gesamtenergie eines Moleküls E_{Mol}^{tot} . Zur Bestimmung der molaren Bildungsenthalpien ΔH_f^{Mol} (298 K) müssen die Elektronenenergie der beteiligten Atome, sowie deren experimentelle Bildungsenthalpien berücksichtigt werden:

$$\Delta H_f^{Mol}(298 K) = E_{tot}^{Mol} + \sum_A \Delta H_f^A(298 K) - \sum_A E_{el}^A \quad (8.87.)$$

Im verwendeten Rechenprogramm sind für die Atome

H, B, C, N, O, F, Si, P, S, Cl

die Werte für U_{ss}^C , U_{pp}^C , $\langle ss|ss \rangle$, $\langle pp|pp \rangle$, $\langle ss|pp \rangle$, $\langle pp'|pp' \rangle$, $\langle sp|sp \rangle$, $\langle pp|pp' \rangle$, γ_{AA} , E_A , ΔH_f^A , I_s , I_p , ξ_s , ξ_p , B_{AB} und α_{AB} festgelegt.

B.4.2.2. Der Modified-Neglect-of-Diatomic-Overlap- Formalismus (MNDO) ¹⁸⁾

Die Grundlage für diese Modifikation ist das NDDO-Verfahren. Hier treten im Unterschied zum MINDO/3-Verfahren die Zweizen-

trenelektronenwechselwirkungsintegrale $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$ auf, die dort mit γ_{AB} angenähert wurden. Zusätzlich treten die Zweizentren-elektronenkernelanziehungsintegrale $V_{\mu\nu}^{AB}$ auf. Die zur Lösung der Fock-Matrix erforderlichen Einzentrenintegrale $U_{\mu\nu}^C$, $g_{\mu\nu}$ und $k_{\mu\nu}$ werden analog dem MINDO/3-Verfahren bestimmt.

Die Bestimmung der Zweizentrenintegrale $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$ erfolgt gemäß der Dewar'schen Philosophie durch eine semiempirische Näherung. Hierzu wurde ein Verfahren entwickelt ¹⁹⁾, diese Integrale durch Wechselwirkung von Multipolen der entsprechenden Punktladungen zu approximieren.

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \sum_{l_1} \sum_{l_2} \sum_m [M_{l_1 m}^A(1) \cdot M_{l_2 m}^B(2)] \equiv Q_M \quad (8.88.)$$

Die Indices l und m geben die Ordnung und die Orientierung der Multipole M an. Unter Erfüllung der Randbedingung $R_{AB} \rightarrow 0$ und $R_{AB} \rightarrow \infty$, erhält man für die Wechselwirkungsenergie

$$Q_M = \frac{e^2}{2^{(l_1+l_2)}} \cdot \sum_{a=1}^{2^{l_1}} \sum_{b=1}^{2^{l_2}} f(R_{ab}) \quad (8.89.)$$

und für $f(R_{AB})$ entweder nach der Dewar-Sabelli-Näherung ²⁰⁾

$$f(R_{ab}) = [R_{ab}^2 + (\zeta_{l_1}^A + \zeta_{l_1}^B)^2]^{-1/2} \quad (8.90.)$$

oder nach der Mataga-Nishimoto-Näherung ²¹⁾

$$f(R_{ab}) = \left[R_{ab} + \frac{1}{\zeta_{l_1}^A + \zeta_{l_2}^B} \right]^{-1} \quad (8.91.)$$

Nach der zweiten Näherung erhält man bessere Ergebnisse. Die Ladungsverteilung entspricht einem Monopol ($l = 0$), einem Dipol ($l = 1$) oder einem Quadrupol ($l = 2$). Zur Berechnung der Zweizentrenelektronenwechselwirkungsintegrale ist neben ζ_1 und

ζ_2 noch die Kenntnis der Ladungsabstände D_e erforderlich, die Dewar für einen sp-Basisatz aus optimierten Slater-Exponenten der jeweiligen AU's bildet.

$$D_1 = \frac{5}{3^{1/2}} \cdot \frac{(4 \zeta_{2s} \cdot \zeta_{2p})^{5/2}}{(\zeta_{2s} \cdot \zeta_{2p})^6} \quad (8.92.)$$

$$D_2 = (3/2)^{1/2} \cdot \zeta_{2p}^{-1} \quad (8.93.)$$

Mit diesen fünf Parametern ζ_0 , ζ_1 , ζ_2 , D_1 , D_2 lassen sich alle 22 verschiedenen Zweizentrenelektronenwechselwirkungsintegrale berechnen. Als Beispiel sei folgendes Integral angegeben:

$$\begin{aligned} \langle ss|sp_z \rangle = [q^A, \mu_z^B] = & - (e^2/2) \cdot [(R_{ab} - D_1^B)^2 + (\zeta_0^A + \zeta_1^B)^2]^{-1/2} \\ & + (e^2/2) \cdot [(R_{ab} + D_1^B)^2 + (\zeta_0^A + \zeta_1^B)^2]^{-1/2} \quad (8.94.) \end{aligned}$$

Die Bestimmung der Zweizentrenkernelektronenanziehungsintegrale $V_{\mu\mu}^{AB}$ und $V_{\mu\nu}^{AB}$ erfolgen analog zu MINDO/3 als Goeppert-Mayer-Skalar-Potential unter Vernachlässigung des Durchdringungsintegrals. Die Berechnung der Kern-Kern-Abstoßungsenergie wird nach folgender Gleichung durchgeführt:

$$E_{AB}^{core} = z_A \cdot z_B \cdot \gamma_{AB} \cdot (1 + e^{-\alpha_A r_{AB}} + e^{-\alpha_B r_{AB}}) \quad (8.95.)$$

Als letzte Größe bleibt das Resonanzintegral. Es wird ebenfalls analog der MINDO/3-Methode bestimmt.

$$\beta_{\mu\nu} = S_{\mu\nu} \cdot 1/2 (\beta_\mu^A + \beta_\nu^B) \quad (8.96.)$$

Der Proportionalitätsfaktor β wird im MNDO-Verfahren nicht mehr als Produkt des Ionisationspotentials IP mit einem Faktor B_{AB} angegeben, da dafür keine physikalische Relevanz bestand. Die Optimierungsparameter α und β werden als reine Atomparameter

angesetzt. Die Energieberechnung erfolgt analog dem MINDO/3-Verfahren.

Im verwendeten Rechenprogramm sind für die Atome

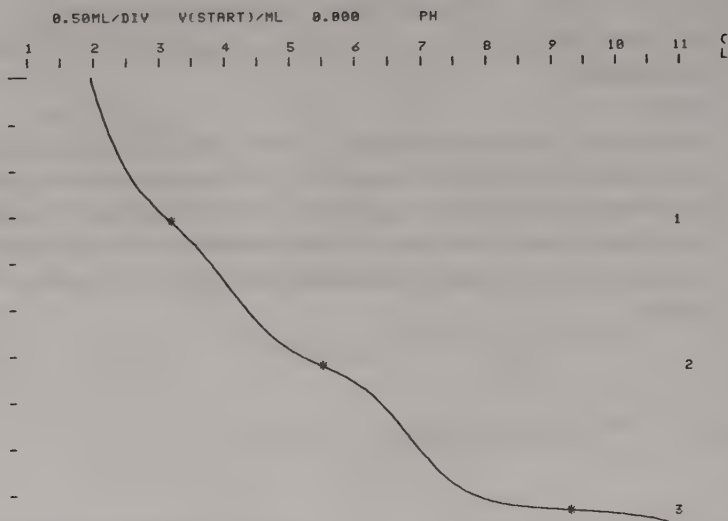
H, B, C, N, O, F, Cl

die Werte für U_{ss} , U_{pp} , ξ (mit $\xi_s = \xi_p$), β_s , β_p , α und E_A festgelegt.

Mit diesen Justierparametern wurden die MNDO-Ergebnisse an die experimentellen Werte angepaßt. Als gemessene Normgrößen wurden neben den in MINDO/3 angeführten Daten für die Bildungsenthalpie, den Bindungsabstand und den Bindungswinkel, auch die Dipolmomente und Ionisationspotentiale zur Justierung herangezogen.

8.5. Beispiele für die potentiometrische Titration

8.5.1. Dynamische Titration



16 PH(INIT) 1.977
 1 V/ML 1.562 PH(M) 3.175
 2 V/ML 3.111 PH(M) 5.507
 3 V/ML 4.666 PH(M) 9.296

BUR. V/ML 10.0
 TEMP/°C 24.8
 KINET D 1.0
 MPD VAR 1.0
 START V/ML 0.000
 STOP PH 11.000
 STOP V/ML 20.000
 STOP # EP 9.0
 047

REAGENT *N₂OH*
 TITER *0.01 N*
 ELECTRODES *Glaselektrode*
 SAMPLE *10ml 0.01 N 1,1,2- CYP*
 REMARKS
 DATE *1.2.82* NAME *H. Krüger*

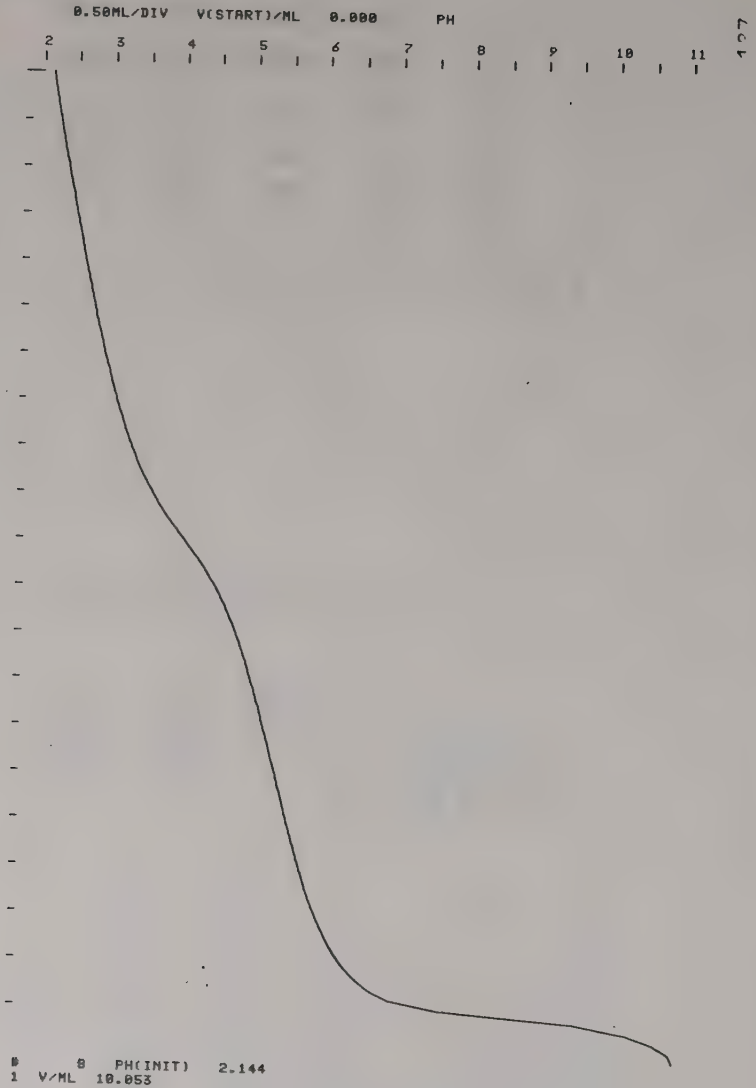
V/ML	0.000	0.010	0.020	0.030	0.214
PH	1.973	1.975	1.979	1.980	2.053
V/ML	0.398	0.587	0.764	0.932	1.078
PH	2.137	2.235	2.338	2.456	2.575
V/ML	1.212	1.330	1.429	1.528	1.620
PH	2.705	2.844	2.975	3.123	3.265
V/ML	1.716	1.815	1.917	2.027	2.142
PH	3.408	3.550	3.680	3.814	3.941
V/ML	2.263	2.387	2.510	2.630	2.743
PH	4.069	4.204	4.342	4.485	4.644
V/ML	2.833	2.915	2.976	3.031	3.080
PH	4.790	4.952	5.098	5.251	5.402
V/ML	3.132	3.181	3.234	3.288	3.363
PH	5.578	5.731	5.880	6.085	6.156

V/ML	3.444	3.535	3.636	3.747	3.863
PH	6.295	6.430	6.558	6.690	6.816
V/ML	3.986	4.104	4.220	4.326	4.402
PH	6.956	7.097	7.246	7.413	7.555
V/ML	4.470	4.514	4.553	4.578	4.601
PH	7.721	7.854	8.010	8.133	8.277
V/ML	4.621	4.633	4.646	4.657	4.668
PH	8.458	8.606	8.806	9.030	9.299
V/ML	4.680	4.694	4.709	4.730	4.754
PH	9.549	9.851	10.104	10.374	10.578
V/ML	4.784	4.821			
PH	10.767	10.939			

0.50ML/DIV V(START)/ML 0.000



0	16	PH(INIT)	1.977
1	V/ML	1.562	PH(M) 3.175
2	V/ML	3.111	PH(M) 5.507
3	V/ML	4.666	PH(M) 9.296

B.5.2. Monotone Titration

BUR. V/ML 10.0
 TEMP/°C 25.3
 KINET D 1.0
 MPD CONST 1.0
 START V/ML 0.000
 STOP PH 11.000
 STOP V/ML 20.000
 STOP # EP 3.0
 043

REAGENT NaOH
 TITER 0.1N
 ELECTRODES Glaselektrode
 SAMPLE 0.1N Halon säure
 10 ml + 10 ml H₂O
 REMARKS
 DATE 13.3.80 NAME H. Krüger

V/ML	0.000	0.100	0.200	0.300	0.400
PH	2.142	2.163	2.186	2.209	2.232
ΔPH	0.021	0.023	0.023	0.023	0.025
V/ML	0.500	0.600	0.700	0.800	0.900
PH	2.256	2.281	2.307	2.330	2.356
ΔPH	0.025	0.026	0.023	0.026	0.026
V/ML	1.000	1.100	1.200	1.300	1.400
PH	2.383	2.407	2.432	2.457	2.483
ΔPH	0.025	0.025	0.025	0.026	0.026
V/ML	1.500	1.600	1.700	1.800	1.900
PH	2.510	2.534	2.562	2.589	2.615
ΔPH	0.025	0.028	0.026	0.026	0.028
V/ML	2.000	2.100	2.200	2.300	2.400
PH	2.643	2.672	2.698	2.726	2.754
ΔPH	0.028	0.026	0.028	0.028	0.030
V/ML	2.500	2.600	2.700	2.800	2.900
PH	2.784	2.814	2.841	2.874	2.906
ΔPH	0.030	0.027	0.033	0.032	0.032
V/ML	3.000	3.100	3.200	3.300	3.400
PH	2.937	2.971	3.006	3.040	3.075
ΔPH	0.034	0.035	0.034	0.035	0.039
V/ML	3.500	3.600	3.700	3.800	3.900
PH	3.113	3.152	3.194	3.238	3.283
ΔPH	0.039	0.042	0.044	0.044	0.051
V/ML	4.000	4.100	4.200	4.300	4.400
PH	3.334	3.385	3.439	3.501	3.568
ΔPH	0.051	0.055	0.062	0.067	0.072
V/ML	4.500	4.600	4.700	4.800	4.900
PH	3.640	3.719	3.805	3.897	4.001
ΔPH	0.079	0.086	0.092	0.104	0.104
V/ML	5.000	5.100	5.200	5.300	5.400
PH	4.105	4.207	4.307	4.397	4.480
ΔPH	0.102	0.100	0.090	0.083	0.079
V/ML	5.500	5.600	5.700	5.800	5.900
PH	4.559	4.629	4.693	4.751	4.806
ΔPH	0.070	0.063	0.058	0.055	0.051
V/ML	6.000	6.100	6.200	6.300	6.400
PH	4.857	4.908	4.953	4.997	5.040
ΔPH	0.051	0.046	0.044	0.042	0.039
V/ML	6.500	6.600	6.700	6.800	6.900
PH	5.078	5.119	5.154	5.193	5.230
ΔPH	0.041	0.035	0.039	0.037	0.037
V/ML	7.000	7.100	7.200	7.300	7.400
PH	5.267	5.300	5.336	5.371	5.404
ΔPH	0.034	0.035	0.035	0.034	0.035
V/ML	7.500	7.600	7.700	7.800	7.900
PH	5.430	5.475	5.508	5.543	5.580

ΔPH	0.035	0.034	0.035	0.037	0.034
V/ML	0.000	0.100	0.200	0.300	0.400
PH	5.614	5.652	5.689	5.725	5.765
ΔPH	0.039	0.037	0.035	0.041	0.041
V/ML	0.500	0.600	0.700	0.800	0.900
PH	5.806	5.850	5.894	5.939	5.987
ΔPH	0.044	0.044	0.046	0.048	0.053
V/ML	0.000	0.100	0.200	0.300	0.400
PH	6.040	6.100	6.160	6.230	6.307
ΔPH	0.060	0.060	0.070	0.078	0.086
V/ML	0.500	0.600	0.700	0.800	0.900
PH	6.394	6.501	6.633	6.811	7.086
ΔPH	0.107	0.132	0.178	0.275	0.711
V/ML	10.000	10.100	10.200	10.300	10.400
PH	7.797	7.958	8.135	8.327	8.551
ΔPH	1.001	0.752	0.377	0.224	0.151
V/ML	10.500				
PH	11.102				

17
C
7

8.5.3. Auswertung einer monotonen Titration mit dem Rechenprogramm TIIR

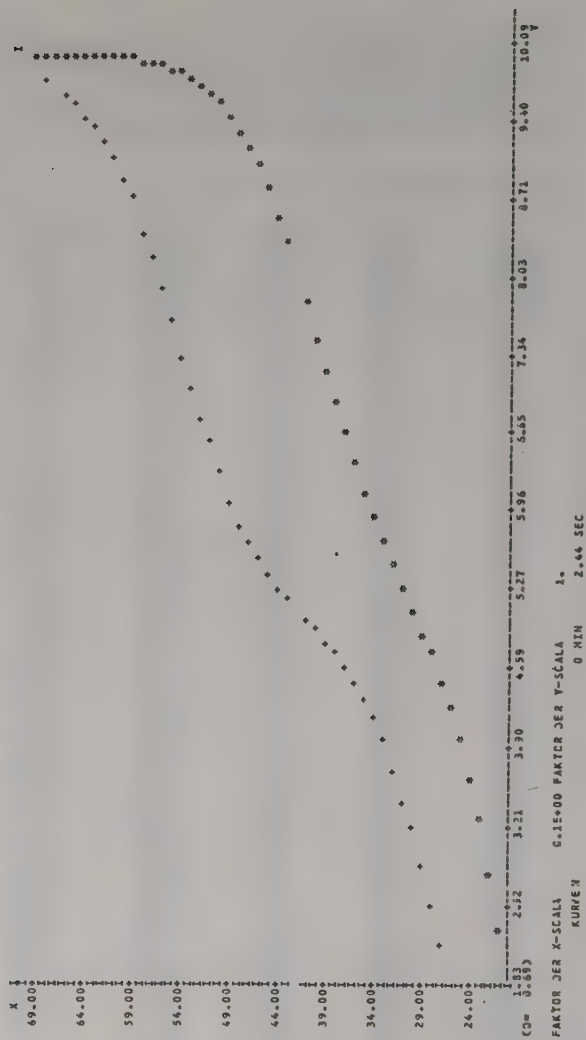
1

ERMITTLUNG DER PK-WERTE EINER 2-BASIGEN SAURE AUS DER TITRATIONSKURVE

VERSUCHS-NR. 8 SLASTANZ. MALONSÄURE 13.380 PKd=14.0000
VORGEGEBT MLRDEIN 0.030 ML ZUR 0.024906 MLAREN SAURE
TITRIERT WURDE MIT EINER 0.0991 NORMALEN BASE

DIE BERECHNUNG DER TITRATIONSKURVE ERFOLGTE
IM BEREICH VON PH 2.10 BIS 9.30 IN SCHRITTEN VON 0.18 PH-EINHEITEN
ITERATIONS ENDE BEI DER 4. DEZIMALEN
DARIN 0 (SEI ICR=1 WERDEN ALLE TITRATIONSWERTE GEDRUCKT)

PH	2.376234	START WERTE PK(1-N)	1.5000	6.0000		
NR	VE	PHE	V3	VB-VE	(VB-VE)**2	
1	0.0000	2.1420	2.5209	2.5209	6.3551	
2	0.1000(2+0)	2.1630	2.6103	2.5203	6.4025	
3	0.2000	2.1860	2.7460	2.5400	6.4350	
4	0.3000	2.2090	2.8376	2.5574	6.5403	
5	0.4000	2.2320	2.9647	2.5647	6.5777	
6	0.5000	2.2550	3.0725	2.5725	6.6175	
7	0.6000	2.2810	3.1503	2.5803	6.6577	
8	0.7000	2.3070	3.2378	2.5878	6.6966	
9	0.8000	2.3300	3.3191	2.5791	6.6518	
10	0.9000	2.3550	3.4783	2.5793	6.6477	
11	1.0000	2.3810	3.5770	2.5770	6.6407	
12	1.1000	2.4070	3.6211	2.5611	6.5591	
13	1.2000	2.4320	3.7453	2.5453	6.4785	
14	1.3000	2.4570	3.8463	2.5263	6.3819	
15	1.4000	2.4830	3.9071	2.5071	6.2857	
16	1.5000	2.5100	3.9777	2.4877	6.1939	
17	1.6000	2.5360	4.0567	2.4657	6.0353	
18	1.7000	2.5620	4.1341	2.4411	5.9243	
19	1.8000	2.5870	4.2458	2.4058	5.7861	
20	1.9000	2.6150	4.2724	2.3724	5.6284	
21	2.0000	2.6430	4.3416	2.3416	5.5261	
22	2.1000	2.6720	4.4107	2.3107	5.3532	
23	2.2000	2.6930	4.4705	2.2706	5.1556	
24	2.3000	2.7150	4.5312	2.2312	4.9310	
25	2.4000	2.7540	4.5939	2.1939	4.8132	
26	2.5000	2.7840	4.6572	2.1572	4.6534	
27	2.6000	2.8140	4.7184	2.1184	4.4833	
28	2.7000	2.8410	4.7730	2.0730	4.2974	
29	2.8000	2.8740	4.8330	2.0340	4.1393	
30	2.9000	2.9050	4.8993	1.9993	3.9992	
31	3.0000	2.9370	4.9588	1.9588	3.8370	
32	3.1000	2.9710	5.0227	1.9227	3.6975	
33	3.2000	3.0050	5.0834	1.8834	3.5660	
34	3.3000	3.0410	5.1438	1.8438	3.4422	
35	3.4000	3.0710	5.1772	1.8172	3.3021	
36	3.5000	3.1110	5.2336	1.7836	3.1890	
37	3.6000	3.1410	5.2804	1.7464	3.0868	
38	3.7000	3.1740	5.3435	1.7435	3.0403	
39	3.8000	3.2110	5.5033	1.7103	2.9440	
40	3.9000	3.2440	5.6113	1.7213	2.9531	
41	4.0000	3.3340	5.7278	1.7278	2.9952	
42	4.1000	3.3850	5.8383	1.7333	2.9923	
43	4.2000	3.4390	5.9000	1.7600	3.0976	
44	4.3000	3.5010	6.1062	1.8052	3.2622	
45	4.4000	3.5630	6.2723	1.8723	3.5056	
46	4.5000	3.6400	6.4799	1.9599	3.8410	
47	4.6000	3.7190	6.6753	2.0758	4.3091	
48	4.7000	3.8050	6.9212	2.2212	4.9348	
49	4.8000	3.8970	7.1921	2.3921	5.7223	
50	4.9000	4.0010	7.5031	2.6031	6.7761	
51	5.0000	4.1050	7.8115	2.8115	7.9045	
52	5.1000	4.2070	8.1039	3.0039	9.0246	
53	5.2000	4.3070	8.3744	3.1744	9.0177	
54	5.3000	4.3970	8.5993	3.2993	10.390	
55	5.4000	4.4900	8.7707	3.2907	11.497	
56	5.5000	4.5850	8.9358	3.4358	11.843	
57	5.6000	4.6290	9.0385	3.4335	12.163	
58	5.7000	4.6930	9.1246	3.4936	12.203	
59	5.8000	4.7510	9.2396	3.4876	12.177	
60	5.9000	4.8050	9.3382	3.4932	12.029	
61	6.0000	4.8570	9.4350	3.4350	11.939	
62	6.1000	4.9030	9.4960	3.3960	11.533	
63	6.2000	4.9530	9.5454	3.3454	11.192	
64	6.3000	4.9970	9.5939	3.2839	10.823	
65	6.4000	5.0400	9.6399	3.2299	10.432	
66	6.5000	5.0790	9.6827	3.1627	10.003	
67	6.6000	5.1130	9.7244	3.0944	9.5814	
68	6.7000	5.1540	9.7213	3.0213	9.1281	
69	6.8000	5.1930	9.7481	2.9481	8.6911	
70	6.9000	5.2300	9.7716	2.8716	8.2661	
71	7.0000	5.2670	9.7334	2.7934	7.7042	
72	7.1000	5.3000	9.8113	2.7113	7.3533	
73	7.2000	5.3710	9.8465	2.6465	7.0038	
74	7.3000	5.3710	9.8465	2.6465	6.9365	
75	7.4000	5.4040	9.8510	2.4610	6.0566	
76	7.5000	5.4330	9.8754	2.3754	5.6424	
77	7.6000	5.4750	9.9390	2.2690	5.1397	
78	7.7000	5.5010	9.9007	2.2007	4.8430	
79	7.8000	5.5430	9.9122	2.1122	4.4612	
80	7.9000	5.5820	9.9234	2.0234	4.0940	
81	8.0000	5.6140	9.9229	1.9329	3.7361	
82	8.1000	5.6520	9.9427	1.8427	3.3957	
83	8.2000	5.6850	9.9747	1.7427	3.0372	
84	8.3000	5.7150	9.9955	1.6955	2.8539	
85	8.4000	5.7630	9.9975	1.5675	2.4573	
86	8.5000	5.8050	9.9752	1.4752	2.1761	
87	8.6000	5.8510	9.9816	1.3826	1.9113	
88	8.7000	5.8940	9.9933	1.2833	1.6550	
89	8.8000	5.9170	9.9851	1.1951	1.4291	
90	8.9000	5.9370	10.0001	1.1014	1.2131	
91	9.0000	5.9620	10.0077	1.0073	1.0145	
92	9.1000	6.1000	10.113	0.9113	0.8334	
93	9.2000	6.1600	10.013	0.81826	0.66955	
94	9.3000	6.2300	10.023	0.72340	0.52331	
95	9.4000	6.3070	10.028	0.62819	0.39462	
96	9.5000	6.3940	10.037	0.53268	0.28376	
97	9.6000	6.5010	10.037	0.43710	0.19105	
98	9.7000	6.5310	10.041	0.34127	0.11646	
99	9.8000	6.5110	10.045	0.24522	0.060122E-01	



KURVEN				0 MIN		2.44 SEC	
ITERATIONEN							
***	0.316226	2.153979	2.7140	2.4219			
***	0.100000	2.112212	2.5428	2.4010			
***	0.031623	2.183514	2.5427	2.4430			
***	0.010000	2.173911	2.5421	2.4555			
***	0.003162	2.177535	2.5400	2.4539			
***	0.001000	2.175733	2.5400	2.4539			
***	0.000316	2.175735	2.5400	2.4539			
***	0.000100	2.176733	2.5410	2.4539			
ITERATIONEN				0 MIN			
ENDWERTE NACH 26 ITERATIONEN				CA= 0.024906			
FM	0.075735	PK(1-N)	2.6400	5.4553			
NR	VE	PHE	VS	V8-V2	(V3-V2)*#2		
1	0.0000	2.1420	-0.22605	-0.22635	0.51099E-01		
2	0.1000E+01	2.1830	-0.12035	-0.22035	0.48556E-01		
3	0.2000	2.1830	-0.3033E-02	-0.20609	0.42475E-01		
4	0.3000	2.2090	-0.10847	-0.19113	0.37375E-01		
5	0.4000	2.2320	0.11304	-0.18396	0.33111E-01		
6	0.5000	2.2560	0.33283	-0.16717	0.27345E-01		
7	0.6000	2.2810	0.45096	-0.14904	0.22215E-01		
8	0.7000	2.3070	0.57232	-0.12758	0.16302E-01		
9	0.8000	2.3300	0.67168	-0.10212	0.14768E-01		
10	0.9000	2.3560	0.79719	-0.10281	0.10569E-01		
11	1.0000	2.3830	0.91906	-0.8001E-01	0.49519E-02		
12	1.1000	2.4070	1.0263	-0.73785E-01	0.24442E-02		
13	1.2000	2.4320	1.1367	-0.63309E-01	0.40091E-02		
14	1.3000	2.4570	1.2460	-0.54911E-01	0.29150E-02		
15	1.4000	2.4810	1.3040	-0.46522E-01	0.17261E-02		
16	1.5000	2.5100	1.4739	-0.26854E-01	0.67881E-03		
17	1.6000	2.5340	1.5754	-0.25554E-01	0.40346E-03		
18	1.7000	2.5620	1.6324	-0.73573E-02	0.37113E-04		
19	1.8000	2.5890	1.8033	-0.38108E-02	0.14322E-04		
20	1.9000	2.6130	1.9097	-0.65888E-02	0.93215E-04		
21	2.0000	2.6430	2.0220	0.22050E-01	0.48820E-03		
22	2.1000	2.6720	2.1367	0.30851E-01	0.13433E-01		
23	2.2000	2.7010	2.1778	0.37769E-01	0.14265E-02		
24	2.3000	2.7260	2.3469	0.44871E-01	0.20136E-02		
25	2.4000	2.7540	2.4367	0.50844E-01	0.25044E-02		
26	2.5000	2.7840	2.6093	0.60496E-01	0.36598E-02		
27	2.6000	2.8140	2.6853	0.68549E-01	0.46389E-02		
28	2.7000	2.8410	2.8637	0.76377E-01	0.55044E-02		
29	2.8000	2.8740	2.8771	0.77105E-01	0.59452E-02		
30	2.9000	2.9050	2.9340	0.84043E-01	0.70637E-02		
31	3.0000	2.9370	3.0467	0.84436E-01	0.71717E-02		
32	3.1000	2.9710	3.1317	0.91650E-01	0.83393E-02		
33	3.2000	3.0060	3.2380	0.97836E-01	0.92791E-02		
34	3.3000	3.0400	3.2755	0.97476E-01	0.95016E-02		
35	3.4000	3.0750	3.4960	0.96032E-01	0.92221E-02		
36	3.5000	3.1120	3.4939	0.94815E-01	0.91242E-02		
37	3.6000	3.1420	3.6399	0.98828E-01	0.97387E-02		
38	3.7000	3.1940	3.8016	0.10159	0.10351E-01		
39	3.8000	3.2330	4.0010	0.10240	0.10351E-01		
40	3.9000	3.2630	4.0010	0.10100	0.10200E-01		
41	4.0000	3.3340	4.1065	0.10850	0.10172E-01		
42	4.1000	3.3850	4.2009	0.10036	0.90713E-02		
43	4.2000	3.4370	4.2152	0.92467E-01	0.90713E-02		
44	4.3000	3.5010	4.2152	0.92467E-01	0.90713E-02		
45	4.4000	3.5840	4.4226	0.92878E-01	0.45570E-02		
46	4.5000	3.6400	4.5473	0.87739E-01	0.77059E-02		
47	4.6000	3.7130	4.6151	0.87646E-01	0.96317E-02		
48	4.7000	3.7830	4.7511	0.73041E-01	0.36317E-02		
49	4.8000	3.8970	4.8550	0.65939E-01	0.44356E-02		
50	4.9000	4.0000	5.0543	0.61489E-01	0.38297E-02		
51	5.0000	4.1050	5.0546	0.54611E-01	0.29824E-02		
52	5.1000	4.2070	5.1465	0.46439E-01	0.17156E-02		
53	5.2000	4.3070	5.1465	0.41441E-01	0.11461E-02		
54	5.3000	4.3970	5.3339	0.33883E-01	0.12659E-02		
55	5.4000	4.4930	5.5253	0.25811E-01	0.06631E-03		
56	5.5000	4.5920	5.6219	0.21877E-01	0.47865E-03		
57	5.6000	4.6930	5.7130	0.17872E-01	0.23104E-03		
58	5.7000	4.7910	5.8125	0.12438E-01	0.15593E-03		
59	5.8000	4.8960	5.9090	0.70444E-02	0.81777E-04		
60	5.9000	4.9960	6.0046	0.43866E-02	0.37010E-04		
61	6.0000	5.0930	6.1069	0.63300E-02	0.47733E-04		
62	6.1000	5.1930	6.2021	-0.20733E-02	0.10172E-02		
63	6.2000	5.2930	6.2733	-0.20733E-03	0.31777E-03		
64	6.3000	5.3930	6.3397	-0.20733E-03	0.78344E-07		
65	6.4000	5.4930	6.4115	-0.20733E-03	0.16112E-04		
66	6.5000	5.5930	6.4940	-0.60176E-02	0.36121E-04		
67	6.6000	5.6930	6.5342	-0.15017E-01	0.25070E-03		
68	6.7000	5.7930	6.5342	-0.12878E-01	0.53717E-03		
69	6.8000	5.8930	6.8377	-0.12273E-01	0.15076E-03		
70	6.9000	5.9930	6.9901	-0.93893E-01	0.29213E-03		
71	7.0000	6.0930	7.0329	-0.36235E-01	0.74565E-02		
72	7.1000	6.1930	7.1032	-0.13955E-01	0.19404E-02		
73	7.2000	6.2930	7.2362	-0.18006E-01	0.32782E-03		
74	7.3000	6.3930	7.3337	-0.16250E-01	0.26407E-03		
75	7.4000	6.4930	7.4339	-0.11339E-01	0.17711E-03		
76	7.5000	6.5930	7.6345	-0.15479E-01	0.23361E-03		
77	7.6000	6.6930	7.7337	-0.14219E-01	0.20401E-03		
78	7.7000	6.7930	7.8317	-0.82556E-02	0.66155E-04		
79	7.8000	6.8930	7.9330	-0.11875E-01	0.14340E-03		
80	7.9000	6.9930	8.0346	-0.60144E-02	0.16173E-02		
81	8.0000	7.0930	8.0940	-0.10501	0.11233E-01		
82	8.1000	7.1930	8.2914	-0.85399E-02	0.13272E-02		
83	8.2000	7.2930	8.2914	-0.44050E-02	0.19404E-03		
84	8.3000	7.3930	8.4990	-0.10443E-02	0.10492E-03		
85	8.4000	7.4930	8.5033	0.32033E-02	0.13373E-03		
86	8.5000	7.5930	8.6033	0.48130E-02	0.65433E-06		
87	8.6000	7.6930	8.7031	0.73504E-02	0.51222E-06		
88	8.7000	7.7930	8.8079	0.36042E-02	0.16103E-03		
89	8.8000	7.8930	8.9086	0.12998E-01	0.16396E-03		
90	8.9000	7.9930	9.0110	0.22459E-01	0.50444E-03		
91	9.0000	8.0930	9.1225	0.22716E-01	0.10373E-03		
92	9.1000	8.1930	9.2389	0.28835E-01	0.31397E-03		
93	9.2000	8.2930	9.3318	0.31839E-01	0.10373E-02		
94	9.3000	8.3930	9.4327	0.33913E-01	0.10373E-02		
95	9.4000	8.4930	9.5372	0.37135E-01	0.13427E-02		
96	9.5000	8.5930	9.7394	0.39400E-01	0.15522E-02		
97	9.6000	8.6930	9.8404	0.40417E-01	0.16333E-02		
98	9.7000	8.7930					
99	9.8000	8.8930					

EINSEITUNG VON CA

PM 0.076735 START WERTE PK(1-3) 2.6400 5.4559

ITERATIONEN

```

*** 0.31623 0.77575 2.5400 5.4559 10.0000
*** 0.10000 0.77575 2.5400 5.4559 10.0000
*** 0.13162 0.77575 2.5400 5.4559 10.0000
*** 0.01000 0.77575 2.5400 5.4559 10.0000
*** 0.00111 0.77575 2.5400 5.4559 10.0000
*** 0.00100 0.76163 2.6211 5.4071 9.8433
*** 0.00031 0.76163 2.6211 5.4071 9.8433
*** 0.00010 0.76163 2.6211 5.4071 9.8433

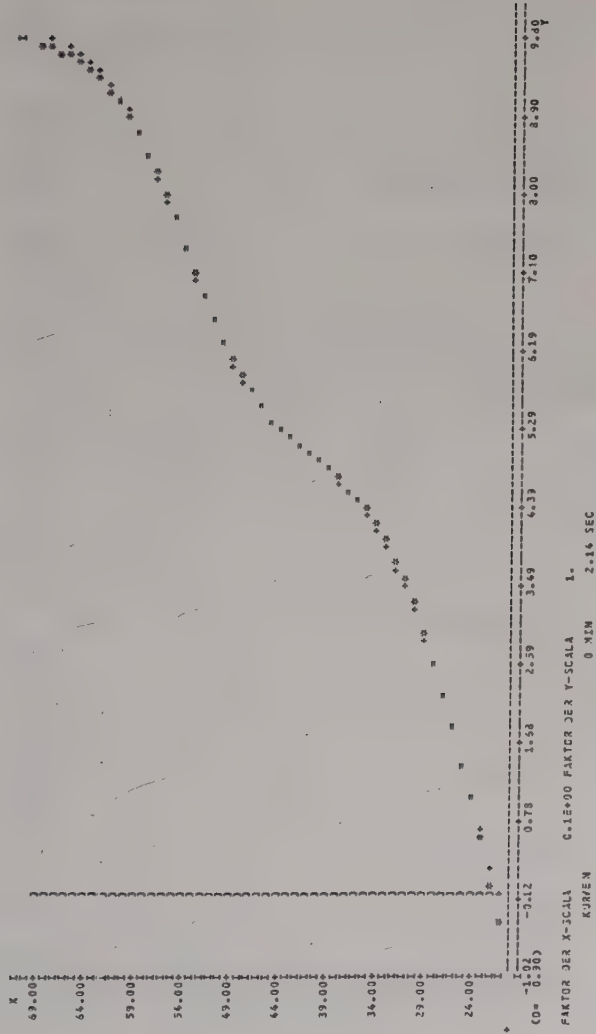
```

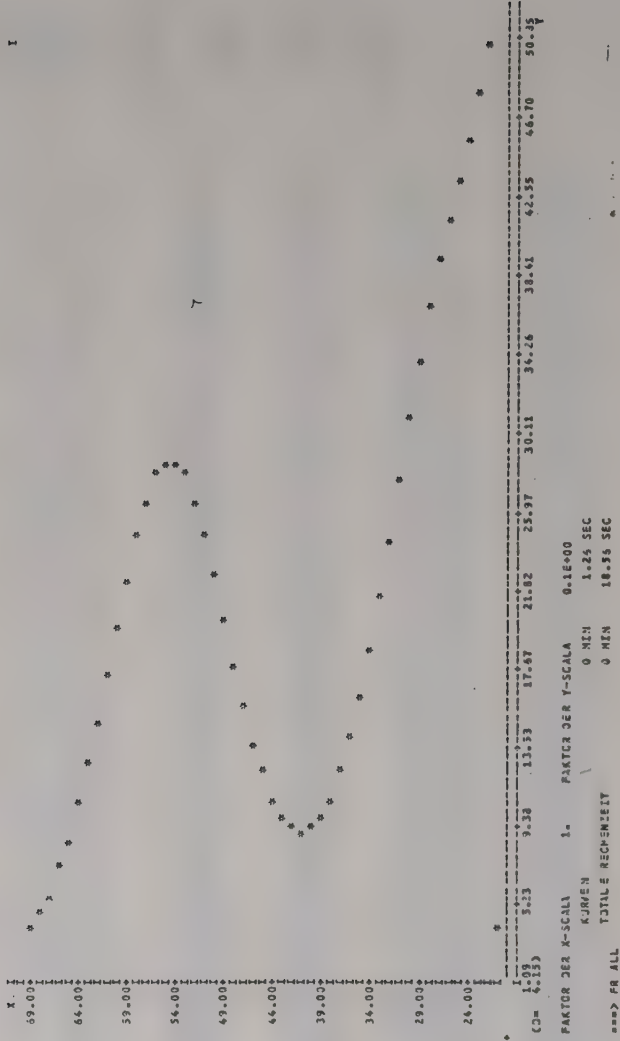
ITERATIONEN

0 MIN 10.22 SEC

PM 0.067658 E N D E R I E N A C H 30 ITERATIONEN CA= 0.024528

NM	VE	PHE	V3	VB-VE	(VA-VE)**2
1	0.0000	2.1420	-0.20790	-0.20790	0.43224E-01
2	0.10000E+03	2.1630	-0.20191	-0.20191	0.40767E-01
3	2.0000	2.1850	0.12640E-III	-0.19736	0.35104E-01
4	0.1000	2.1930	0.12555	-0.17434	0.30396E-01
5	0.40000	2.2320	0.23724	-0.15276	0.26491E-01
6	0.2000	2.2560	0.35221	-0.14779	0.21842E-01
7	0.6000	2.310	0.47087	-0.12953	0.16779E-01
8	0.70000	2.3070	0.39191	-0.10809	0.11684E-01
9	0.1000	2.3200	0.69308	-0.10192	0.10389E-01
10	0.3000	2.3500	0.12772	-0.81772E-01	0.59432E-02
11	1.0000	2.3830	0.33364	-0.61557E-01	0.37892E-02
12	1.1000	2.4070	1.0454	-0.54603E-01	0.29915E-02
13	1.2000	2.4320	1.1553	-0.44416E-01	0.19722E-02
14	1.3000	2.4570	1.2963	-0.35666E-01	0.12576E-02
15	1.4000	2.4830	1.4765	-0.23659E-01	0.55081E-03
16	1.5000	2.5100	1.4714	-0.82899E-02	0.73782E-04
17	1.6000	2.4340	1.8123	-0.77067E-02	0.59394E-04
18	1.7000	2.5620	1.7085	-0.84923E-02	0.71202E-04
19	1.8000	2.5890	1.8190	-0.13977E-01	0.36012E-03
20	1.9000	2.6150	2.0119	0.35148E-01	0.12356E-02
21	2.0000	2.6430	2.2133	0.48671E-01	0.23500E-02
22	2.1000	2.6720	2.4435	0.64361E-01	0.41643E-02
23	2.2000	2.7030	2.7284	0.84046E-01	0.70203E-02
24	2.3000	2.7250	2.3340	0.57708E-01	0.33293E-02
25	2.4000	2.7540	2.5777	0.66640E-01	0.44343E-02
26	2.5000	2.7840	2.5664	0.66640E-01	0.44343E-02
27	2.6000	2.8140	2.7277	0.72681E-01	0.52836E-02
28	2.7000	2.8430	2.7561	0.75611E-01	0.57171E-02
29	2.8000	2.8740	2.7774	0.77337E-01	0.59903E-02
30	2.9000	2.9050	2.7774	0.77337E-01	0.59903E-02
31	3.0000	2.9370	3.0307	0.62176E-01	0.38619E-02
32	3.1000	2.9710	3.1352	0.50247E-01	0.25246E-02
33	3.2000	3.0050	3.1352	0.50247E-01	0.25246E-02
34	3.3000	3.0400	3.3381	0.49038E-01	0.24171E-02
35	3.4000	3.0750	3.3381	0.49038E-01	0.24171E-02
36	3.5000	3.1130	3.4319	0.42122E-01	0.17740E-02
37	3.6000	3.1520	3.4319	0.42122E-01	0.17740E-02
38	3.7000	3.1920	3.6795	0.79311E-01	0.63221E-02
39	3.8000	3.2330	3.7733	0.77337E-01	0.59903E-02
40	3.9000	3.2750	3.7733	0.77337E-01	0.59903E-02
41	4.0000	3.3140	4.0752	0.75468E-01	0.56703E-02
42	4.1000	3.3530	4.2559	0.69529E-01	0.48343E-02
43	4.2000	3.3930	4.2559	0.69529E-01	0.48343E-02
44	4.3000	3.4340	4.5567	0.67438E-01	0.45312E-02
45	4.4000	3.4750	4.5567	0.67438E-01	0.45312E-02
46	4.5000	3.5160	4.6351	0.63563E-01	0.40266E-02
47	4.6000	3.5570	4.6351	0.63563E-01	0.40266E-02
48	4.7000	3.5980	4.8170	0.50595E-01	0.25617E-02
49	4.8000	3.6390	4.8170	0.50595E-01	0.25617E-02
50	4.9000	3.6800	5.0000	0.42113E-01	0.17753E-02
51	5.0000	3.7210	5.0000	0.42113E-01	0.17753E-02
52	5.1000	3.7620	5.1030	0.36380E-01	0.13233E-02
53	5.2000	3.8030	5.1030	0.36380E-01	0.13233E-02
54	5.3000	3.8440	5.2393	0.29830E-01	0.08980E-02
55	5.4000	3.8850	5.2393	0.29830E-01	0.08980E-02
56	5.5000	3.9260	5.4000	0.20645E-01	0.04275E-02
57	5.6000	3.9670	5.4000	0.20645E-01	0.04275E-02
58	5.7000	4.0080	5.5503	0.13401E-01	0.01789E-02
59	5.8000	4.0490	5.5503	0.13401E-01	0.01789E-02
60	5.9000	4.0900	5.6060	0.10390E-01	0.01041E-02
61	6.0000	4.1310	5.6060	0.10390E-01	0.01041E-02
62	6.1000	4.1720	5.7300	0.08054E-01	0.00647E-02
63	6.2000	4.2130	5.7300	0.08054E-01	0.00647E-02
64	6.3000	4.2540	5.8059	0.06942E-01	0.00474E-02
65	6.4000	4.2950	5.8059	0.06942E-01	0.00474E-02
66	6.5000	4.3360	6.1141	0.14053E-01	0.01974E-02
67	6.6000	4.3770	6.1141	0.14053E-01	0.01974E-02
68	6.7000	4.4180	6.3166	0.13167E-01	0.01733E-02
69	6.8000	4.4590	6.3166	0.13167E-01	0.01733E-02
70	6.9000	4.5000	6.4773	0.17750E-01	0.03150E-02
71	7.0000	4.5410	6.4773	0.17750E-01	0.03150E-02
72	7.1000	4.5820	6.6172	0.17201E-01	0.02957E-02
73	7.2000	4.6230	6.6172	0.17201E-01	0.02957E-02
74	7.3000	4.6640	6.8141	0.22514E-01	0.05089E-02
75	7.4000	4.7050	6.8141	0.22514E-01	0.05089E-02
76	7.5000	4.7460	6.9157	0.14148E-01	0.02003E-02
77	7.6000	4.7870	6.9157	0.14148E-01	0.02003E-02
78	7.7000	4.8280	7.1119	0.15362E-01	0.02349E-02
79	7.8000	4.8690	7.1119	0.15362E-01	0.02349E-02
80	7.9000	4.9100	7.3145	0.11872E-01	0.01409E-02
81	8.0000	4.9510	7.3145	0.11872E-01	0.01409E-02
82	8.1000	4.9920	7.4092	0.14450E-01	0.02041E-02
83	8.2000	5.0330	7.4092	0.14450E-01	0.02041E-02
84	8.3000	5.0740	7.6096	0.20209E-01	0.04081E-02
85	8.4000	5.1150	7.6096	0.20209E-01	0.04081E-02
86	8.5000	5.1560	7.8062	0.12514E-01	0.01583E-02
87	8.6000	5.1970	7.8062	0.12514E-01	0.01583E-02
88	8.7000	5.2380	8.0073	0.06213E-01	0.00363E-02
89	8.8000	5.2790	8.0073	0.06213E-01	0.00363E-02
90	8.9000	5.3200	8.1469	0.13490E-01	0.01813E-02
91	9.0000	5.3610	8.1469	0.13490E-01	0.01813E-02
92	9.1000	5.4020	8.3001	0.73258E-02	0.53667E-04
93	9.2000	5.4430	8.3001	0.73258E-02	0.53667E-04
94	9.3000	5.4840	8.4013	0.18475E-01	0.03368E-02
95	9.4000	5.5250	8.4013	0.18475E-01	0.03368E-02
96	9.5000	5.5660	8.5104	0.93152E-02	0.86133E-03
97	9.6000	5.6070	8.5104	0.93152E-02	0.86133E-03
98	9.7000	5.6480	8.7001	0.18475E-01	0.03368E-02
99	9.8000	5.6890	8.7001	0.18475E-01	0.03368E-02
100	9.9000	5.7300	8.8488	0.11231E-01	0.01261E-02
101	10.0000	5.7710	8.8488	0.11231E-01	0.01261E-02
102	10.1000	5.8120	8.9565	0.13769E-01	0.01890E-02
103	10.2000	5.8530	8.9565	0.13769E-01	0.01890E-02
104	10.3000	5.8940	9.0621	0.17878E-01	0.03107E-02
105	10.4000	5.9350	9.0621	0.17878E-01	0.03107E-02
106	10.5000	5.9760	9.1677	0.31762E-01	0.06286E-02
107	10.6000	6.0170	9.1677	0.31762E-01	0.06286E-02
108	10.7000	6.0580	9.2733	0.35494E-01	0.12595E-02
109	10.8000	6.0990	9.2733	0.35494E-01	0.12595E-02
110	10.9000	6.1400	9.3789	0.50131E-01	0.25252E-02
111	11.0000	6.1810	9.3789	0.50131E-01	0.25252E-02
112	11.1000	6.2220	9.4846	0.47031E-01	0.18779E-02
113	11.2000	6.2630	9.4846	0.47031E-01	0.18779E-02
114	11.3000	6.3040	9.5902	0.70566E-02	0.00500E-02
115	11.4000	6.3450	9.5902	0.70566E-02	0.00500E-02
116	11.5000	6.3860	9.6958	0.13576E-01	0.01841E-02
117	11.6000	6.4270	9.6958	0.13576E-01	0.01841E-02
118	11.7000	6.4680	9.8014	0.22514E-01	0.05089E-02
119	11.8000	6.5090	9.8014	0.22514E-01	0.05089E-02
120	11.9000	6.5500	9.9070	0.31762E-01	0.06286E-02
121	12.0000	6.5910	9.9070	0.31762E-01	0.06286E-02
122	12.1000	6.6320	10.0126	0.35494E-01	0.12595E-02
123	12.2000	6.6730	10.0126	0.35494E-01	0.12595E-02
124	12.3000	6.7140	10.1182	0.47031E-01	0.18779E-02
125	12.4000	6.7550	10.1182	0.47031E-01	0.18779E-02
126	12.5000	6.7960	10.2238	0.50131E-01	0.25252E-02
127	12.6000	6.8370	10.2238	0.50131E-01	0.25252E-02
128	12.7000	6.8780	10.3294	0.53231E-01	0.28352E-02
129	12.8000	6.9190	10.3294	0.53231E-01	0.28352E-02
130	12.9000	6.9600	10.4350	0.56331E-01	0.31452E-02
131	13.0000	6.9990	10.4350	0.56331E-01	0.31452E-02
132	13.1000	7.0400	10.5406	0.59431E-01	0.34552E-02
133	13.2000	7.0810	10.5406	0.59431E-01	0.34552E-02
134	13.3000	7.1220	10.6462	0.62531E-01	0.37652E-02
135	13.4000	7.1630	10.6462	0.62531E-01	0.37652E-02
136	13.5000	7.2040	10.7518	0.65631E-01	0.40752E-02
137	13.6000	7.2450	10.7518	0.65631E-01	0.40752E-02
138	13.7000	7.2860	10.8574	0.68731E-01	0.43852E-02
139	13.8000	7.3270	10.8574	0.68731E-01	0.43852E-02
140	13.9000	7.3680	10.9630	0.71831E-01	0.46952E-02
141	14.0000	7.4090	10.9630	0.71831E-01	0.46952E-02
142	14.1000	7.4500	11.0686	0.74931E-01	0.50052E-02
143	14.2000	7.4910	11.0686	0.74931E-01	0.50052E-02
144	14.3000	7.5320	11.1742	0.78031E-01	0.53152E-02
145	14.4000	7.5730	11.1742	0.78031E-01	0.53152E-02
146	14.5000	7.6140	11.2798	0.81131E-01	0.56252E-02
147	14.6000	7.6550	11.2798	0.81131E-01	0.56252E-02
148	14.7000	7.6960	11.3854	0.84231E-01	0.59352E-02
149	14.8000	7.7370	11.3854	0.84231E-01	0.59352E-02
150	14.9000	7.77			





9. Literatur-, Tabellen- und Abbildungsverzeichnisse

9.1. Literaturverzeichnis

9.1.1. Literatur zu Kapitel 2

- 1) W.Broser, FU Berlin, Programm POPLÉ
- 2a) E.J.King: Acid Base Equilibria, New York, Pergamon Press 1965
- b) R.G.Bates: Determination of pH, Theory and Practice,
- c) R.F.Cookson: The Determination of Acidity Constants, Chem. Rev., 74, 5 (1974)
- d) A.Albert, E.P.Serjeant: The Determination of Ionisation Constants, 2nd. Edition, Chatman and Hall, London 1971
- e) G.Kortüm, W.Vogel: Dissoziationskonstanten Organischer Säuren in wäßriger Lösung, Butterworth, London 1961
- f) C.Bliefert: PH-Wert-Berechnungen, Weinheim, Verlag Chemie 1978
- g) S.Ebel, A.Binder, H.Mohr: Bestimmung von Aciditäts- und Basizitätskonstanten aus Potentiometrischen Titrationskurven, Metrohm-Monographie 1977
- h) A.Binder, S.Ebel, Z. Anal. Chem., 272, 16 (1974)
- i) K.Schwabe: Über Aciditätsmasse, Akademie-Verlage, Berlin, 1959
- 3) J.N.Brönstedt, Rec. Trav. Chim. Pays Bas, 42, 718 (1923)
- 4) S.P.L.Sørensens, K.Linderström-Lang, Comp. Rend. Trav. Lab. Carlsberg, 15, 6 (1924)
- 5) L.J.Herderson, J. Amer. Chem. Soc., 30, 954 (1909)
- 6a) P.Debye, E.Hückel, Phys. Z., 24, 185 (1923)
- b) J.M.Butler: Ionic Equilibrium, Adison-Wesley, Reading, Mass. (1964)
- c) R.A.Robinson, R.H.Stokes: Electrlyte Solutions, 2nd. Edt., Butterworth, London 1959
- d) C.W.Davies: Ion Association, Butterworth, London 1962
- e) G.Kortüm: Lehrbuch der Elektrochemie, Weinheim, Verlag Chemie 1966
- 7) C.W.Davies, J. Chem. Soc., 1938, 2093
- 8) E.Guntelberg, Z. Phys. Chem., 123, 199 (1926)

- 9) E.A.Guggenheim, Phil. Mag., 19, 588 (1935)
- 10) R.M.Fuoss, J. Amer. Chem. Soc., 57, 488 (1935)
- 11) D.A.MacInnes, T.Shedlowsky, J. Amer. Chem. Soc., 54, 1429 (1932)
- 12) M.Pestemer, D.Brück, Houben-Weyl III/2, Seite 754
- 13) G.Kortüm, H.v.Halbau, Z. Phys. Chem. (A), 170, 212, 351 (1935)
- 14) G.Kortüm, Z. Phys. Chem. (B), 30, 317 (1935)
- 15) L.Z.Bennet, I.E.Goyan, J. Pharm. Sci., 56, 665 (1967)
- 16) W.Broser: Programm GLPO, Privatmitteilung, FU Berlin
- 17) H.Krüger: Diplomarbeit, FU Berlin 1977
- 18) S.Ebel, W.Parzefall: Experimentelle Einführung in die Potentiometrie, Weinheim, Verlag Chemie 1974
- 19) A.Binder, S.Ebel, Z. Anal. Chem., 272, 16 (1974); 274, 119 (1975)
- 20) W.Broser: Programm TITR, Privatmitteilung, FU Berlin
- 21) siehe 9.1.6. Nr. 1b)
- 22a) T.Yomesawa, K.Fukui, H.Kato, Bull. Chem. Soc. Jap., 34, 1111 (1961)
- b) T.Yomesawa, G.Del Re, P.Pullman, Bull.Chem. Soc. Jap., 37, 985 (1964)
- c) T.Yomesawa, K.Shimizu, H.Kato, Bull. Chem. Soc. Jap., 40, 456 (1967)
- 23) R.G.Jesaitis, A.Streitwieser jr., Theoret. Chim. Acta (Berlin), 17, 165 (1970)

9.1.2. Literatur zu Kapitel 3.

- 1a) F.L.Carter, V.L.Frampton, Chem. Rev., 64, 497 (1964)
- b) E.Vogel, Angew. Chem., 72(1), 4 (1960)
- c) R.Breslow, Angew. Chem., 80(15), 573 (1968)
- d) K.T.Potts, J.S.Baum, Chem. Rev., 74, 189 (1974)
- e) D.H.Gibson, C.H.De Puy, Chem. Rev., 74, 605 (1974)
- f) S.Coffey: Rodds Chemistry of Carbon Compounds, Vol 2, Elsevier Publishing Company, 1967
- g) E.Buchner, Ann. Chem., 284, 197 - 226 (1855)
- 2) M.Conrad, D.Guthzeit, Ber., 17, 1185 (1884)

- 3a) W.H.Perkin jr., A.E.Smith, J. Chem. Soc., 83, 771 (1903)
- b) T.W.Gregory, W.H.Perkin jr., J. Chem. Soc., 83, 780 (1903)
- c) W.H.Perkin jr., J. Chem. Soc., 87, 358, 361 (1905)
- d) W.H.Perkin jr., E. Robinson, J. Chem. Soc., 119, 1392 (1921)
- e) H.R.Ing, W.H.Perkin jr., J. Chem. Soc., 125, 1814 (1924)
- f) J.J.Lennon, W.H.Perkin jr., J. Chem. Soc., 1928, 1513
- 4a) G.Gustavson, J. Prakt. Chem., 36, 300 (1887)
- b) J.B.Cloke, E.Stehr, J. Amer. Chem. Soc., 67, 1587 (1945)
- 5) C.K.Ingold, J. Chem. Soc., 119, 305 (1921); 127, 387 (1925)
- 6) C.Grundmann, Ann., 555, 77 (1944)
- 7) M.Mousseron, Bull. Soc. Chim., 24, 986 (1957); Compt. Rend., 248, 887, 1665, 2840 (1959)
- 8a) L.L.McCoy, J. Amer. Chem. Soc., 80, 6568 (1958); 82, 6416 (1960); 84, 2246 (1962); J. Org. Chem., 25, 2078 (1960)
- b) L.L.McCoy, G.W.Nachtigall, J. Org. Chem., 27, 4312 (1962)
- 9) G.Bonavent, M.Causse, M.Guitard, R.Fraise-Jullien, Bull. Soc. Chim. France, 1964, 2462
- 10) T.Saegusa, J. Org. Chem., 38(19), 2319 (1973)
- 11) F.Gaudemar-Bardone, M.Gaudemar, Bull. Soc. Chim. France, 1968, 3066; 1971, 3316, 4188; 1973, 3467
- 12) K.v.Auwers, F.König, Ann., 496, 252 (1932)
- 13) E.Buchner, Ber., 21, 2641 (1888)
- 14) J.vanAlphen, Rec. Trav. Chim. Pays Bas, 62, 210 (1943)
- 15) P.Yates, J. Amer. Chem. Soc., 74, 5376 (1952)
- 16) W.v.E.Doering, K.Hofmann, J. Amer. Chem. Soc., 76, 6162 (1954)
- 17) W.v.E.Doering, H.L.Knox, J. Amer. Chem. Soc., 78, 4947 (1956)
- 18) G.O.Schenk, H.Ziegler, Ann., 584, 221 (1953)
- 19) K.B.Wiberg, R.K.Barnes, J.Albin, J. Amer. Chem. Soc., 79, 4994 (1956)
- 20) Y.Inouye, T.Sugita, A.M.Walborsky, J. Amer. Chem. Soc., 82, 5255 (1960); 83, 2962 (1961); Tet. 20, 1695 (1964)
- 21a) W.v.E.Doering, W.Kirmse, Tet., 11, 272 (1960)
- b) W.v.E.Doering, P.LaFlamme, J. Amer. Chem. Soc., 78, 5447 (1956)
- 22) P.S.Skell, A.Y.Garner, J. Amer. Chem. Soc., 78, 3409, 5430 (1956)
- 23) M.M.Bertrand, Bull. Soc. Chim. France, 1968, 3044

- 24) H.E.Simmons, R.D.Smith, J. Amer. Chem. Soc., 81, 4256 (1959); 86, 1337, 1347 (1964)
- 25) R.S.Shank, H. Shechter, J. Org. Chem., 24, 1825 (1959)
- 26a) G.Wittig, K.Schwarzenbach, Ann., 650, 1 (1961)
 - b) G.Wittig, F.Wingler, Ber., 97, 2139, 2146 (1964)
 - c) G.Wittig, M.Jautelat, Ann., 702, 24 (1967)
- 27) S.Sawada, K.Takehana, Y.Inouye, J. Org. Chem., 33, 1767 (1968)
- 28) Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 11. Auflage, Berlin 1972, Seite 538
- 29) A.T.Blomquist, D.T.Longone, J. Amer. Chem. Soc., 81, 2012 (1958)
- 30) F.Fichter, H.Spiegelberg, Helv. Chim. Acta, 12, 1152 (1928)
- 31) A.Wassermann, Helv. Chim. Acta, 13, 223 (1930)
- 32) N.Karpitschka, G.Piekarski, Monatshefte Wien, 84, 1087 (1953)
- 33) Fr.Feist, Ber., 26, 747 (1893); Ann., 436, 125 (1925)
- 34a) M.G.Ettlinger, J. Amer. Chem. Soc., 74, 5805 (1952)
 - b) M.G.Ettlinger, J.Kagan, Chem. & Ind., 1962, 1574
- 35) F.R.Gross, C.K.Ingold, J.F.Thorpe, J. Chem. Soc., 123, 327, 3342 (1923); 127, 460 (1925)
- 36) D.T.Jones, J. Chem. Soc., 87, 1062 (1905)
- 37) N.R.Smith, R.H.Willey, Org. Synth., 32, 76 (1925)
- 38) Anorganikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1970, Seite 731
- 39) Gebrauchsanweisung Titroprocessor E 636, Firma Metrohm AG

9.1.3. Literatur zu Kapitel 4.

- 1) H.Yamabe, T.Yomesawa, H.Kato, Bull. Soc. Chem. Jap., 43, 3029 (1970)
- 2) Y.Kusuyama, Y.Ikeda, Bull. Chem. Soc. Jap., 49, 724 (1976); 52, 1944 (1978)
- 3) Camcrys Data Base, Programmbibliothek ZEDAT, FU Berlin
- 4) M.A.Meester, H.Schenk, C.H.MacGillavry, Acta Crystallogr., Sect. B, 27, 630 (1971)
- 5) A.L.Bednowitz, Acta Crystallogr., Sect. A, 25, 8129 (1969)

- 6) D.van der Helm, I.Hsu, J.M. Sius, Acta Chrystallogr., Sect. B, 28, 3109 (1972)
- 7) E.Benevetti, P.Corradini, C.Pedone, Acta Chrystallogr., Sect. B, 26, 493 (1970)
- 8) E.Adaman, T.N.Margulis, J. Phys. Chem., 73, 1480 (1963)
- 9) T.N.Margulis, M.S.Fischer, J. Amer. Chem. Soc., 89, 223 (1967)
- 10) T.N.Margulis, L.R.Dalton, A.L.Kwiram, Nature, London, Phys. Sci., 242, 82 (1973)
- 11) F.J.Strieter, D.H.Templeton, Acta Chrystallogr., 15, 1240 (1962)
- 12) R.F.Scheuermann, R.L.Sass, Acta Chrystallogr., 15, 1244, (1962)
- 13) W.Longueville, H.Fontain, F.Baert, G.Oudon, Acta Chrystallogr., Sect. A, 34, 188 (1978)
- 14) J.D.Morrison, J.M.Robertson, J. Chem. Soc., 1949, 1001
- 15) D.J.Haas, S.A.Brenner, Acta Chrystallogr., 20, 709 (1966)
- 16) J.Schouwstra, Acta Chrystallogr., Sect. B, 29, 1, 1636 (1973)
- 17) J.Housty, M.Hospital, Acta Chrystallogr., 18, 693 (1965)
- 18) A.Sisigu, P.A.Temussi, P.Ganis, P.Corradini, Ric. Sci., 37, 676 (1967)
- 19) Handbook of Chemistry and Physics, 55th.Edition, 1975
- 20a) R.Fletcher, M.J.D.Powell, Comp. J., 6, 163 (1963)
- b) W.C.Davidon, Comp. J., 10, 406 (1968)

9.1.4. Literatur zu Kapitel 5.

- 1) W.Broser: Programm AUSGL, Privatmitteilung, FU Berlin
- 2) E.Heilbronner, A.Schmelz, Nouv. J. Chim., 4, 23 (1980)
- 3) siehe 9.1.3. Nr. 2)

9.1.5. Literatur zu Kapitel 6.

- 1) M.Kilpatrick, J.G.Morse, J. Amer. Chem. Soc., 75, 589, 1994 (1953)
- 2) J.J.Cristensen, D.Smith, Thermochem. Acta, 1972, 4(1) 17

- 3) W.L.Germann, G.H.Jeffry, A.J.Vogel, Soc., 1935, 1624;
J. Amer. Chem. Soc., 58, 1546 (1936)
 - 4) A.Wassermann, Helv. Chim. Acta, 13, 207, 223 (1930)
 - 5) R.Kuhn, A.Wassermann, Helv. Chim. Acta, 11, 3, 31, 44, 50,
600 (1928)
 - 6) J.J.Bloomfield, J. Chem. Soc.(B), 1970, 369
 - 7) C.K.Ingold, H.G.G.Mohrheim, J. Chem. Soc., 1935, 941
 - 8) H.Bode, Z. Physic. Chem., A170, 231 (1934)
 - 9) V.Sihvonen, Z. Elektrochem., 36, 165 (1930)
 - 10) siehe 9.1.3. Nr. 2)
 - 11) siehe 9.1.3. Nr. 19)
 - 12) J.F.J.Dippy, J. Chem. Soc., 1938, 1222
 - 13) L.S.Darken, J. Amer. Chem. Soc., 63, 1007 (1941)
 - 14) R.Gane, C.K.Ingold, J. Chem. Soc., 1931, 2153
 - 15) H.Hartmann, Rec. Trav. Chim., 57, 697 (1938)
 - 16) N.C.Li, J. Phys. Chem., 65, 1074 (1961)
 - 17) H.Greenstein, O.Joseph, J. Biol. Chem., 110, 621 (1955)
 - 18) D.Litchinsky, Analyt. Chem., 41, 1726 (1969)
 - 19) D.I.Hitchcock, J. Phys. Chem., 62, 1337 (1958)
 - 20) siehe 9.1.2. Nr. 34)
- 9.1.6. Literatur zu Kapitel 8.

- 1a) J.A.Pople, D.L.Beveridge: Approximate Molecular Orbital
Theory, Mac Graw-Hill, New York, 1970
- b) M.J.S.Dewar: The Molecular Orbital Theory of Organic
Chemistry, Mac Graw-Hill, New York, 1969
- c) W.Kutzelnigg: Einführung in die Theoretische Chemie,
Band I, II, Weinheim, Verlag Chemie, 1975
- d) M.Scholz, H.J. Köhler: Quantenmechanische Näherungsver-
fahren, Heidelberg, Hüthig Verlag, 1981
- 2) D.R.Hartree, Proc. Cambr. Phil. Soc., 24, 89 (1927)
- 3) V.Fock, Z. Physik, 61, 126 (1930)
- 4) T.Koopmanns, Physica 1, 104 (1934)
- 5) W. Ritz, (1909)
- 6) C.C.J.Roothaan, Rev. Mod. Phys., 23, 69 (1951)
- 7) G.G.Hall, Proc. Roy. Soc., A205, 541 (1951)
- 8) J.C.Slater, Phys. Rev., 36, 57 (1930)

- 9) S.F.Boys, Proc. Roy. Soc., A200, 542 (1950)
- 10) R.G.Parr, J. Chem. Soc., 20, 239 (1951)
- 11) J.A.Pople, G.A.Segal, D.P.Santry, J. Chem. Phys., 43, 129, 136 (1965)
- 12) J.A.Pople, D.L.Beveridge, P.A.Dobosh', J. Chem. Phys., 47, 2026 (1967)
- 13) J.C.Slater: Quantum Theory of Atomic Structure, Band 1, Mac Graw-Hill, New York, 1960
- 14) E.U.Condon, G.H.Shortley: The Theory of Atomic Spectra, Cambridge University Press, 1953
- 15) M.J.S.Dewar, G.Klopman, J. Amer. Chem. Soc., 89, 3089 (1967)
- 16a) N.C.Baird, M.J.S.Dewar, J. Chem. Phys., 50, 1262 (1969)
- b) M.J.S.Dewar, E.Haselbach, J. Amer. Chem. Soc., 92, 590 (1970)
- c) M.J.S.Dewar, D.H.Lo, J. Amer. Chem. Soc., 94, 5296 (1972)
- d) R.C.Bingham, M.J.S.Dewar, D.H.Lo, J. Amer. Chem. Soc., 97, 1285, 1294, 1307, 1311 (1975)
- e) P.Bishof, J. Amer. Chem. Soc., 98, 2310 (1976)
- 17) L.Oleari, L.Disipio, G.De Michaelis, Mol. Phys., 10, 97 (1966)
- 18a) M.J.S.Dewar, W.Thiele, J. Amer. Chem. Soc., 99, 4899, 4907 (1977)
- b) M.J.S.Dewar, M.L.McKee, H.S.Rzepa, J. Amer. Chem. Soc., 100, 3607 (1978)
- 19) G.Frenking, Dissertation, TU Berlin 1979
- 20a) M.J.S.Dewar, N.L.Hojvat (Sabelli), J. Chem. Phys., 66, 2310 (1962)
- b) G.Klopman, J.Amer. Chem. Soc., 86, 4550 (1964)
- 21) N.Mataga, K.Nichimoto, Z. Phys. Chem., 13, 140 (1957)

9.2. Verzeichnis der Tabellen

<u>Tabelle</u>	<u>Seite</u>
3.1. Analytische Daten der synthetisierten Substanzen	46
3.2. Dissoziationskonstanten von Cyclopropancarbonsäuren	51
3.3. Dissoziationskonstanten alicyclischer Monocarbonsäuren	52
3.4. Dissoziationskonstanten aliphatischer Monocarbonsäuren	52
3.5. Dissoziationskonstanten aliphatischer Dicarbonsäuren	53
3.6. Dissoziationskonstanten cyclopropananaloger ungesättigter Carbonsäuren	53
3.7. Dissoziationskonstanten aliphatischer Tricarbonsäuren	53
4.1. Standarddaten der Eingabegeometrien	57
4.2. Geometriewerte nach Optimierung durch MINDO/3	58
4.3. Geometriewerte nach Optimierung für Cyclohexan (IV)	59
4.4. Konformationsanalyse für Cyclohexancarbonsäure (4)	63
4.5. Variation der Anionenbildung	64
5.1. Korrelationskoeffizienten für pKs-Werte über Bildungsenthalpien (ΔH_f)	84
5.2. Korrelationskoeffizienten für pKs-Werte über Gesamtenergien (ΔTE)	85
5.3. Korrelationskoeffizienten für pKs-Werte über Gesamtenergien (ΔTE) für MINDO/3 mit Unterteilung in alicyclische und aliphatische Verbindungen	87
5.4. Korrelationskoeffizienten für den Energievergleich der vier Rechenverfahren	92
6.1.-	
6.10. Substanzenschlüssel und Namen der Verbindungen	95
6.11.- Literatur-pKs-Werte der berechneten Aliphaten	
6.18. und Alicyclen	117
6.19.-	
6.29. Berechnete Bildungsenthalpie-Werte ΔH_f	121

<u>Tabelle</u>	<u>Seite</u>
6.30.-	
6.39. Berechnete Totalenergie-Werte TE	138
6.40.-	
6.46. Konformationsanalyse	153
6.47.- Differenzen der berechneten Totalenergien von	
6.55. Säuren und korrespondierenden Anionen	157

9.3. Verzeichnis der Abbildungen

<u>Abbildung</u>	<u>Seite</u>
4.1. Vergleich der Finalgeometrien von Cyclohexan	60
5.0. Verwendete Symbole und Linien	70
5.1. -5.4. Vergleich von pKs1-Werten und Struktur für Mono- und Dicarbonsäuren	71
5.5. -5.7. Vergleich von pKs2-Werten und Struktur für Dicarbonsäuren	72
5.9. -5.12. Vergleich von DTE1-Werten und Struktur für Monocarbonsäuren	75
5.13.-5.16. Vergleich von DTE1- und DTE2-Werten und Struktur für 1,1-Dicarbonsäuren	76
5.17.-5.20. Vergleich von DTE1- und DTE2-Werten und Struktur für 1,2-Dicarbonsäuren	77
5.21.-5.24. Vergleich von DTE1- und DTE2-Werten und Struktur für 1,3-Dicarbonsäuren	78
5.25.-5.28. pKs1-Werte der Mono- und Dicarbonsäuren für CYPR, CYBU, CYPE und CYHE	80
5.29.-5.32. DTE1-Werte der Mono-, Di- und Tricarbon- säuren für CYPR, CYBU, CYPE und CYHE	81
5.33.-5.36. Korrelation der pKs1-Werte mit DTE1-Werten für Mono- und Dicarbonsäuren (MINDO/3)	88
5.37.-5.39. Korrelation der pKs2-Werte mit DTE2-Werten für Dicarbonsäuren (MINDO/3)	89
5.40.-5.43. Korrelation der pKs1-Werte mit DTE1-Werten für substituierte CYPR-Monocarbonsäuren (MINDO/3)	90
5.44.-5.47. Vergleich der DTE1-Werte der vier Rechen- verfahren für Mono- und Dicarbonsäuren	93
6.1 Startgeometrien der berechneten Moleküle	104

9.4. Verwendete SymboleKapitel 2.

- K_{si}, K_{sj} = Säuredissoziationskonstanten
 a = Aktivität
 c = analytische Konzentration in Mol/l
 pH = negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration
 pK_{si} = negativer dekadischer Logarithmus der Säuredissoziationskonstanten
 $f_{\pm}$ = mittlerer Aktivitätskoeffizient
 I = Ionenstärke
 a_D = Debye-Ionengrößenparameter
 k = Boltzmann-Konstante
 N_L = Loschmidt'sche Zahl
 Λ_c = Äquivalenzleitfähigkeit der Konzentration c
 α = Dissoziationsgrad
 f_{Λ} = Leitfähigkeitskoeffizient
 E = EMK
 E_o = Standardpotential
 R = universelle Gaskonstante
 T = Temperatur in Grad Kelvin
 F = Faraday-Konstante

Kapitel 8.

- Ψ = Gesamtwellenfunktion
 φ_i = Einelektronenwellenfunktion (Molekülorbitale)
 ϕ_i = Atomorbitale
 $\hat{H}$ = Hamiltonoperator
 $\hat{H}^c, \hat{H}^{core}$ = Hamiltonoperator der Kernanziehung und kinetischen Elektronenenergie
 $\hat{H}_{\mu}^{El}$ = Hamiltonoperator der Elektronenwechselwirkung
 $H_{\mu\mu}, H_{\mu\nu}$ = Matrixelement des H^c -Operators (Atomorbitale ϕ_{μ} , Atomorbitale ϕ_{ν})
 H_{ii} = Core-Integral von Molekülorbitalen

- J_{ij} = Coulombintegral von Molekülorbitalen
 K_{ij} = Austauschintegral von Molekülorbitalen
 ϵ_i = Einelektronenenergie
 E_{tot} = Gesamtenergie
 $E_{\text{tot}}^{\text{El}}$ = Gesamtelektronenenergie
 E_{El}^{A} = Atomelektronenenergie
 $\Delta H_{\text{f}}^{\text{Mol}}$ = Bildungsenthalpie des Moleküls
 $\Delta H_{\text{f}}^{\text{A}}$ = Bildungsenthalpie der Atome
 $F_{\mu\nu}$ = Matrixelement des Fock-Operators in der Basis der Atomorbitale ϕ_{μ} und ϕ_{ν}
 $c_{\mu i}$ = Mischungskoeffizient der Atomorbitale ϕ_{μ} in den Molekülorbitalen φ_i
 $g_{\mu\nu}$ = Zweizentrencoulombintegral von Atomorbitalen
 $k_{\mu\nu}$ = Zweizentrenauschustauschintegral von Atomorbitalen
 $S_{\mu\nu}$ = Matrixelement der Überlappungsmatrix
 $P_{\lambda\sigma}$ = Bindungsordnungsmatrix
 $U_{\mu\mu}^{\text{C}}, U_{\mu\nu}^{\text{C}}$ = Kernanziehungsintegrale
 $\beta_{\mu\nu}$ = Kernresonanzintegral
 $V_{\mu\mu}^{\text{AB}}, V_{\mu\nu}^{\text{AB}}$ = Elektronenwechselwirkungsintegrale
 z_{B} = Kernladungszahl am Zentrum B
 $\gamma_{\text{AA}}, \gamma_{\text{AB}}$ = Einzentren- und Zweizentren-Elektronenwechselwirkungsintegrale
 IP, I_{μ} = Ionisationspotential
 H_{μ} = Elektronenaffinität
 $\hat{F}$ = Fock-Operator

Lebenslauf

- 19.12.1946 Geburt als Sohn der Fürsorgerin Hildegard Krüger
in Berlin-Prenzlauerberg
- 1953 - 55 Erkrankung an einer Osteomyelitis
- 1955 - 59 Besuch der Grundschule 3. - 6. Klasse
- 1959 - 61 Besuch der Rudolf-Diesel-Schule 7. - 8. Klasse (OPZ)
- 1961 - 63 Besuch der Otto-Suhr-Schule 9. - 10. Klasse (OPZ)
- 1963 - 66 Werkstoffprüferlehre bei Siemens-Halske
- 1966 - 69 Besuch einer Abendschule 10. - 13. Klasse
- 1969 Reifeprüfung für Nichtschüler (Schulfremde)
- 1970 - 71 Studium der Biologie an der Freien Universität Berlin
- 1971 SS Beginn des Chemiestudiums an der Freien
Universität Berlin
- 1973 Diplomvorprüfung
- 1976 Diplomhauptprüfung
- 1978 Abschluß des Hauptstudiums mit Abgabe der Diplom-
arbeit "Synthese, pKa-Messungen und MO-Berechnungen
von Monocyclischen Oxocarbonsäuren" unter der
Leitung von Prof. Dr. W. Harrer
- 1978 - 83 Studium der Pharmazie an der Freien Universität
Berlin
- 1984 3. Abschnitt der Pharmazeutischen Prüfung,
Approbation als Apotheker
- 1978 Beginn der Arbeit an der vorliegenden Dissertation
in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. W. Broser

Bisherige Tätigkeiten

- 1977 - 78 Studentischer Tutor
- 1978 - 83 Wissenschaftlicher Assistent mit Teilzeitvertrag

Diese Arbeit wurde unter der wissenschaftlichen Anleitung von Herrn Prof. Dr. W. Broser im Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin angefertigt.

Ich danke Herrn Prof. Dr. W. Broser für die Überlassung des Themas und die Vielzahl seiner Rechenprogramme. Durch sein Interesse und seine ständige Bereitschaft zur Diskussion über anfallende Probleme hat er sehr zur Vollendung dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Prof. Dr. W. Harrer möchte ich für die Beratung bei präparativen Problemen danken.

Mein Dank gilt auch allen Mitarbeitern der Institute für Organische und Physikalische Chemie, mit denen ich während dieser Zeit zusammenarbeiten durfte. Sie halfen mir, die Steine aus dem Weg zu räumen, die den Fortgang dieser Arbeit behinderten; seien es die Kollegen der Materialverwaltung, der Gaschromatographie, der spektroskopischen Abteilungen, der Verwaltung oder der verschiedenen anderen Arbeitsgruppen. Mein besonderer Dank gilt den Kollegen, die das "Glück" hatten, an den Rechenanlagen mit mir zusammenarbeiten.

